

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO BARBOSA PINTO

SEMICONDUTORES DE PRECURSORES LAMELARES:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

CURITIBA
2017

RODRIGO BARBOSA PINTO

SEMICONDUCTORES DE PRECURSORES LAMELARES:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química, no Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Patrício Guillermo Peralta-Zamora
Área de concentração: Química Analítica

CURITIBA
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

P659s

Pinto, Rodrigo Barbosa

Semicondutores de precursores lamelares: síntese, caracterização e atividade fotocatalítica / Rodrigo Barbosa Pinto. – Curitiba, 2017.
137 p. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Patrício Guillermo Peralta-Zamora.

1. Oxidação. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Hidroxissais lamelares. 4. Semicondutores.
5. Zinco. I. Universidade Federal do Paraná. II. Peralta-Zamora, Patrício Guillermo. III. Título.

CDD: 543

TERMO DE APROVAÇÃO

**SEMICONDUCTORES DE PRECURSORES LAMELARES: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

por

RODRIGO BARBOSA PINTO

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Orientador
Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Dep. de Eng. Química – UFPR

Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara
Dep. de Química – UEPG

Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich
Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 26 de outubro de 2017.

*Dedico este trabalho a Deus, por todas as
graças obtidas no decorrer do processo,
aos meu familiares por todo apoio incondicional
e à minha esposa, por todo amor, dedicação,
carinho e paciência.*

AGRADECIMENTOS

Por tudo que se percorre pelo estudo e que se trilha, em busca do saber, escreveu Bernard Shaw:

“Cuidado com o falso conhecimento; é mais perigoso que a ignorância.”

Agradeço a Deus pelo cuidado comigo, por preservar minha sanidade e minha saúde, por fortalecer minha fé na obstinação, como escreveu o salmista:

“Esperei com paciência em Jeová meu Deus, e ele se inclinou para mim, e ouviu o meu clamor. Mas eu sou pobre e necessitado; contudo o Senhor cuida de mim.” Salmos 40:1,17

Ao meu orientador, Professor Dr. Patrício Guillermo Peralta Zamora, pesquisador brilhante e reconhecido por seu trabalho em “Técnicas Avançadas para tratamento de Resíduos” no Brasil, por repartir comigo seu conhecimento obtido em todos esses anos. Quando eu cheguei, ele me aceitou e quando eu terminei, se tornara um amigo que transforma, como escreveu o poeta :

“Não tenho caminho novo.

O que tenho de novo,

É o jeito de caminhar.” Thiago de Mello

Meu muito obrigado e um forte abraço, Meu Mestre!

Agradeço à minha esposa, Angélica, por seu amor e carinho para comigo, por sempre me apoiar e estar sempre ao meu lado.

“Melhor é serem dois do que um, porque têm melhor paga do seu trabalho. Porque se caírem, um levanta o outro; aí, porém, do que estiver só; pois, caindo, não haverá quem o levante. Se alguém quiser prevalecer contra um, os dois lhe resistirão; o cordão de três dobras não se rebenta com facilidade.” Eclesiastes 4:9-10, 12

Meu agradecimento à minha família, em especial a meus pais, Vanderlei e Fátima, que aspiraram que eu pudesse completar meus estudos e que em tudo me apoiaram, para eles serei sempre um menino:

“Um menino caminha e caminhando chega no muro

E ali logo em frente a esperar pela gente o futuro está

E o futuro é uma astronave que tentamos pilotar

Não tem tempo nem piedade nem tem hora de chegar

Sem pedir licença muda nossa vida

depois nos convida a rir ou chorar” Aquarela – Toquinho

Um agradecimento especial aos meus sogros, Ubirá e Madalena, pelo apoio e carinho e por confiar em mim como um filho. Por todo amor dedicado e zelo pela minha saúde e bem estar. Eu amo muito vocês.

Para minha tia e madrinha Deia, minha irmã Renata, meus cunhados e cunhadas, os sobrinhos e em especial à caçula Ana Beatriz, alegriazinha de muitos dias difíceis.

Aos irmãos que oraram por mim e, em especial, às irmãs do Círculo de Oração da IEADC - Vila Izabel.

Aos colegas do TECNOTRATER e aos amigos do LAQMA - que me acolheram e me ofereceram apoio e cumplicidade.

Ao Departamento de Química e ao programa de Pós-graduação que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos.

Ao professor Dr. Marco Tadeu Grassi, pela correção dos relatórios e por ter-me ajudado a crescer como pesquisador.

Aos Professores: Dr. Márcio Fernando Bergamini, por ter contribuído na banca de admissão ao meu Doutorado e Dr. Luis Humberto Marcolino Júnior por ter-me apresentado ao meu orientador.

Ao Professor Dr. Sérgio Renato Vaz, pela simpatia, gentileza e cafezinhos e por me ajudar a localizar meu orientador quando mais precisava.

À Professora Dra. Noemi Nagata por dividir o Professor Patrício com seus orientados.

Ao Professor Dr. Antônio Sálvio Mangrich, pelos conselhos e apoio na pesquisa; e à Dra. Juliana Schultz, pela ajuda no trabalho do dia a dia e pela amizade.

Aos técnicos do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR por toda dedicação nos trabalhos solicitados, pelo tratamento atencioso e profissionalismo.

RESUMO

Neste trabalho foram feitas algumas tentativas de síntese de semicondutores para aplicação em processos oxidativos avançados sendo também desenvolvida uma nova rota sintética de um compósito contendo ZnO, semicondutor amplamente utilizado em fotocatalise heterogênea, Zn_2TiO_4 , óxido misto pertencente ao grupo dos espinélios e $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, um oxissal pouco conhecido que se apresenta como um fantástico sequestrante de elétrons.

Este mesmo estudo mostra que hidroxissais lamelares de zinco demonstraram ser excelentes precursores de óxidos semicondutores com baixa energia de band gap (3,17 eV; A2C) e de outros compostos capazes de auxiliar no processo fotocatalítico (Zn_2TiO_4 e $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$).

Estudos de degradação fotocatalítica realizados em escala de bancada permitiram verificar uma elevada eficiência de tratamento dos sistemas fundamentados no uso de compósitos contendo titânio e zinco e radiação UVA, suprimindo os processos de fotólise e permitindo observar a eficiente degradação do corante modelo (Preto Reativo 5) em um intervalo de 60 minutos. Também constatou-se que o mecanismo fotocatalítico ocorre majoritariamente via lacuna foto gerada devido a presença de um semicondutor (Zn_2TiO_4 - 3.72 eV) com energia de band gap maior que a do ZnO (3,17 eV), juntamente com o $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ que funciona como um ácido de Lewis, capturando o elétron presente na banda de condução, impedindo assim a recombinação do par elétron-lacuna bem como uma excelente degradação do RB5 (96,5%) em um primeiro ciclo e 83,3% em um segundo ciclo fotocatalítico.

Um estudo com diferentes quantidades de titânio e zinco mostrou que a razão $1:0,25\ m_{\text{Zn}}/m_{\text{Ti}}$ apresenta excelente degradação em 30 minutos (93%) em relação ao ZnO e outras razões sintetizadas pelo mesmo método, não sendo necessárias quantidades maiores do oxissulfato de titânio na síntese.

Este conjunto de resultados permite inferir que processos de fotocatalise mediados pelos compósitos formados por $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, assistidos por radiação UVA, proporcionam uma eficiente degradação de compostos orgânicos em solução aquosa. Trata-se de uma observação relevante na medida em que vislumbra o desenvolvimento de novos materiais que apresentam excelente capacidade de fotodegradação em condições ambiente (pH 7, temperatura ambiente e sem a necessidade de adição de produtos químicos solúveis).

Palavras Chave: Processos avançados de oxidação; Fotocatalise heterogênea; Hidroxissais Lamelares; Compósitos; Semicondutores; Óxido de Zinco; Titanato de Zinco; Oxissulfato de Zinco.

ABSTRACT

In this work, some attempts to synthesize semiconductors have made for application in advanced oxidative processes. A new synthetic route of a composite containing ZnO, semiconductor usually used in heterogeneous photocatalysis, Zn_2TiO_4 , mixed oxide belonging to the spinel group and $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, a little-known oxide salt that showing as a fantastic electron scavenger.

This study shows that zinc layered hydroxide salts have been shown to be excellent of semiconductor oxides precursors with a low band gap energy (3.17 eV; A2C) and other useful compounds of assisting in the photocatalytic process (Zn_2TiO_4 and $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$).

Studies of photocatalytic degradation performed in bench scale allowed to verify a high treatment efficiency of systems based in the use of zinc/titanium composites and UVA radiation, that suppressed the photolysis processes, and allowed to observe the degradation activity of the model dye (Reactive Black 5) in only 60 minutes. It was also observed that the photocatalytic mechanism occurs primarily through the photogenerated hole due to the presence of material (Zn_2TiO_4 - 3.72 eV) with a band gap energy higher than that of ZnO (3.17 eV). It also both with $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ which acts as a Lewis acid, capturing the electron present in the conduction band, thus preventing recombination of the electron-hole pair, as well as an excellent degradation of RB5 (96.5%) in the first cycle and 83.3% in a second photocatalytic cycle.

A study with different amounts of titanium and zinc showed that a ratio 1: 0.25 $m_{\text{Zn}}/m_{\text{Ti}}$ showed excellent degradation in 30 minutes (93%) over ZnO and other reasons synthesized by the same method, not requiring in the synthesis more significant amounts of Titanium (IV) Oxysulfate.

This set of results allows inferring that photocatalysis processes mediated by the $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ composite, assisted by UVA radiation, provide an efficient degradation of organic compounds in aqueous solution. This it is a relevant observation in that it envisages the development of new materials that have excellent photodegradation capacity under ambient conditions (pH 7, ambient temperature and without the addition of soluble chemicals).

Keywords: Advanced oxidation processes; Heterogeneous photocatalysis; Layered Hydroxide Salts; Composites; Semiconductors; Zinc Oxide; Zinc titanate; Zinc Oxysulfate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	ESQUEMA REPRESENTANDO A CONTAMINAÇÃO AQUÁTICA POR PCP	24
Figura 2.	PARTE INFERIOR DE ILUSTRAÇÃO DE MANUSCRITO BIZANTINO DO SÉCULO XIV	25
Figura 3.	NÚMERO DE PÚBLICAÇÕES CONTENDO DRUGS E ENVIRONMENTAL (* - ATÉ 06.08.2017)	27
Figura 4.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	34
Figura 5.	REPRESENTAÇÃO E NOMENCLATURA COMUMENTE UTILIZADA PARA OS COMPOSTOS LAMELARES.....	39
Figura 6.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CELA UNITÁRIA (A) E DA ESTRUTURA LAMELAR (B) DA BRUCITA.....	40
Figura 7.	ESTRUTURA GENÉRICA DE UM HDL INTERCALADO COM CARBONATO (CO_3^{2-}) MOSTRANDO AS RELAÇÕES DAS DISTÂNCIAS COM A PROPORÇÃO ENTRE M^{2+} / M^{3+}	42
Figura 8.	PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO OURO COM POTÊNCIA DE FEIXE DE 120 kV.....	50
Figura 9.	SISTEMA PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE REDUÇÃO.....	52
Figura 10.	REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA	53
Figura 11.	FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA DO CORANTE TÊXTIL PRETO REATIVO 5.	53
Figura 12.	MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO UV-VIS DO CORANTE MODELO DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM TiO_2	55
Figura 13.	MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO UV-VIS DO CORANTE MODELO DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO	56

Figura 14.	GRÁFICO DE CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5 POR FOTOCATÁLISE NA PRESENÇA DE TiO_2 . (CONDIÇÕES: 50 mg DE SEMICONDUTOR, pH 7,02 E 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L^{-1} DO CORANTE MODELO).....	56
Figura 15.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO COMPOSTO SINTETIZADO A PARTIR DOS RESPECTIVOS NITRATOS.....	58
Figura 16.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HDL-7.	59
Figura 17.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO C-HDL-7.....	60
Figura 18.	(A) CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO UTILIZANDO O C-HDL-7 e (B) ESPECTRO VIBRACIONAL UV-VIS DA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO (CONDIÇÕES: 50 mg DO C-HDL-7, pH = 7,00, V = 200 mL E 20 mg.L^{-1} DO RB5).....	61
Figura 19.	ESPECTRO VIBRACIONAL UV-VIS DO $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	62
Figura 20.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HAZ.....	63
Figura 21.	ESPECTRO DE DISPERSÃO EM ENERGIA E PORCENTAGEM MÁSSICA ELEMENTAR DO HAZ.	63
Figura 22.	GRÁFICO DE TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUÇÃO DO HAZ-MoS_4 (A) E DIFRATOGRAMA DE RAIOS X COMPARANDO O HAZ-MoS_4 E O HAZ (B)	64
Figura 23.	ESPECTRO DE DISPERSÃO EM ENERGIA E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO HAZ-MoS_4	65
Figura 24.	MICROGRAFIA MEV DO HAZ-MoS_4 (AMPLIAÇÃO 5 kX).	66
Figura 25.	MICROGRAFIA MET DO HAZ-MoS_4 (AMPLIAÇÃO 60 kX, POTÊNCIA DE FEIXE 60 kV).	66
Figura 26.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ZnS/MoS_2	67
Figura 27.	ESPECTRO IV DO ZnS-MoS_2 (A), AMPLIAÇÃO DA REGIÃO ENTRE 700 cm^{-1} E 960 cm^{-1} (B).....	68
Figura 28.	MICROGRAFIAS (A) MET E (B) SAED DO ZnS/MoS_2	69

Figura 29.	ESPECTRO VIBRACIONAL UV-VIS DAS ALÍQUOTAS DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5 (A) E COMPARATIVO DE DEGRADAÇÃO ENTRE A REAÇÃO COM E MEV FOTOCATALISADOR (B). (CONDIÇÕES: 50 mg DE ZnS/MoS ₂ pH 7,02; 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L ⁻¹ DO CORANTE MODELO).....	70
Figura 30.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZ	71
Figura 31.	ESPECTRO IV DO HNZ.	72
Figura 32.	GRÁFICO Eg X (F(R)) ^{0,5} PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> DO HNZ.	72
Figura 33.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ÓXIDO DE ZINCO SINTETIZADO A PARTIR DO HIDROXINITRATO DE ZINCO.....	73
Figura 34.	ESPECTRO IV DO ZnO.....	74
Figura 35.	GRÁFICO Eg X (F(R)) ^{0,5} PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> DO ZnO.	74
Figura 36.	MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE POR FOTOCATÁLISE MEDIADA POR ZnO SINTETIZADO A PARTIR DE HNZ (CONDIÇÕES: 49,3 mg DE ZnO E 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L ⁻¹ pH 7,02).	75
Figura 37.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO TiO ₂ /ZnO NANOESTRUTURADO. (A) HNZ, (B) ANATASE, (C) RUTILA E (D) ZnO.	76
Figura 38.	ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO TiO ₂ /ZnO NANOESTRUTURADO	77
Figura 39.	GRÁFICO Eg X (F(R)) ^{0,5} PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> DO TiO ₂ /ZnO.....	77
Figura 40.	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE POR FOTOCATÁLISE MEDIADA POR TiO ₂ /ZnO NANOESTRUTURADO (CONDIÇÕES: 50 mg DE TiO ₂ /ZnO, 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L ⁻¹ DO CORANTE MODELO pH 7,02).	78

Figura 41.	ESPECTRO DE EXCITAÇÃO UV-VIS DE DEGRADAÇÃO DO RB5 (CONDIÇÕES: 50 mg DE SEMICONDUTOR E 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L ⁻¹ E pH 7 DO CORANTE MODELO).....	79
Figura 42.	DIFRATOGRAMA DO PRECURSOR DO Zn ₂ TiO ₄	80
Figura 43.	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA DO PRECURSOR.....	81
Figura 44.	DIFRATOGRAMA DO Zn ₂ TiO ₄ SINTETIZADO À 700 E 950 °C.	82
Figura 45.	ESPECTRO IV DO Zn ₂ TiO ₄ SINTETIZADO À 950 °C.	82
Figura 46.	MICROGRAFIA MEV DO Zn ₂ TiO ₄ (AMPLIAÇÃO 50kX).....	83
Figura 47.	GRÁFICO E _g X (F(R)) ^{0,5} PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND GAP</i> DO Zn ₂ TiO ₄	84
Figura 48.	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO (RB5) (CONDIÇÕES: 50 mg DE Zn ₂ TiO ₄ , 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L ⁻¹ pH 7,01 DE RB5).	84
Figura 49.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZ (A) E HNZ + TiOSO ₄ (B).	85
Figura 50.	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DA MISTURA HNZ/TiOSO ₄	86
Figura 51.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO COMPÓSITO ZnO/Zn ₂ TiO ₄ /Zn ₃ O(SO ₄) ₂	87
Figura 52.	ESPECTROS IV DO COMPÓSITO ZnO/Zn ₂ TiO ₄ /Zn ₃ O(SO ₄) ₂	88
Figura 53.	MICROGRAFIAS MET E SAED DO COMPÓSITO ZnO/Zn ₂ TiO ₄ /Zn ₃ O(SO ₄) ₂	89
Figura 54.	MICROGRAFIAS MET E SAED DO COMPÓSITO ZnO/Zn ₂ TiO ₄ /Zn ₃ O(SO ₄) ₂	90
Figura 55.	MICROGRAFIAS MEV DO COMPÓSITO ZnO/Zn ₂ TiO ₄ /Zn ₃ O(SO ₄) ₂ COM AMPLIAÇÕES DE: 50kX (A), 15kX (B) E 100kX (C); MICROGRAFIAS DE MAPEAMENTO EDS DO COMPÓSITO ZnO/Zn ₂ TiO ₄ /Zn ₃ O(SO ₄) ₂ (D, E, F).	91
Figura 56.	ESPECTROS RAMAN DO COMPÓSITO ZnO/Zn ₂ TiO ₄ /Zn ₃ O(SO ₄) ₂	92
Figura 57.	ESPECTROS ERD DO COMPÓSITO ZnO/Zn ₂ TiO ₄ /Zn ₃ O(SO ₄) ₂	93

Figura 58.	ESPECTROS DE UV-VIS DE DEGRADAÇÃO do corante modelo (CONDIÇÕES: 50 mg DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L ⁻¹ pH 7,03 DE RB5).....	94
Figura 59.	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE AGENTES SEQUESTRANTES (CONDIÇÕES: 50 mg DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L ⁻¹ pH 7,03 DE RB5).....	94
Figura 60.	PERFORMANCE FOTOCATALÍTICA DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ EM CICLOS DE REUSO	95
Figura 61.	MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A1C.....	96
Figura 62.	MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A2C	97
Figura 63.	MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A3C	98
Figura 64.	MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A4C	99
Figura 65.	MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A5C	100
Figura 66.	MICROGRAFIA MEV DAS ESTRUTURAS PRESENTES NOS COMPOSTOS.....	101
Figura 67.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A1 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.....	102
Figura 68.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A2 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.....	103
Figura 69.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A3 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.....	103
Figura 70.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A4 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.....	104
Figura 71.	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A5 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.....	104
Figura 72.	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A1.....	106
Figura 73.	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A2.....	106
Figura 74.	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A3.....	107

Figura 75.	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A4.....	107
Figura 76.	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A5.....	108
Figura 77.	ESPECTRO VIBRACIONAL NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS A1C, A2C, A3C, A4C E A5C.	109
Figura 78.	ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS A1C, A2C, A3C, A4C E A5C.	110
Figura 79.	MICROGRAFIA MET E SAED $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$	111
Figura 80.	MICROGRAFIA MET E SAED Zn_2TiO_4	112
Figura 81.	MICROGRAFIA MET E SAED ZnO	113
Figura 82.	GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND</i> <i>GAP</i> DA AMOSTRA A1C.....	114
Figura 83.	GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND</i> <i>GAP</i> DA AMOSTRA A2C.....	114
Figura 84.	GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND</i> <i>GAP</i> DA AMOSTRA A3C.....	115
Figura 85.	GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND</i> <i>GAP</i> DA AMOSTRA A4C.....	115
Figura 86.	GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO <i>BAND</i> <i>GAP</i> DA AMOSTRA A5C.....	116
Figura 87.	CURVA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO USANDO AS AMOSTRAS A1C, A2C, A3C, A4C E A5C COMO FOTOCATALISADOR (CONDIÇÕES: 50 ± 3 mg DE MATERIAL E 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L^{-1} DE RB5 pH 7,00)...	117
Figura 88.	COMPARAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO RB5 USANDO AS AMOSTRAS A1C, A2C, A3C, A4C E A5C COMO FOTOCATALISADOR.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^2 para estudar o efeito do tempo de moagem e da quantidade de MgO na atividade fotocatalítica de misturas TiO_2/ZnO	46
Tabela 2. Comparação entre as constantes cinéticas do ZnO sintetizado a partir do HNZ e do ZnO comercial.....	75
Tabela 3. Valores da constante de velocidade de degradação utilizando A1C, A2C, A3C, A4C e A5C.	116

LISTA DE SIGLAS

HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HSL	Hidroxissal Lamelar
HAZ	Hidroxiacetato de Zinco
HAZ-MoS ₄	Hidroxiacetato de Zinco intercalado com o ânion tetratiomolibdato
HNZ	Hidroxinitrato de Zinco
HSZ	Hidroxissulfato de Zinco
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular de mais alta energia ocupado)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular de mais baixa energia não ocupado)
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
TPR	Temperatura Programada de Redução
DRX	Difração de Raios X
IV	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
SAED	Difração de Elétrons em Área Seleccionada
ERD	Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa
E _g	Energia de <i>Band gap</i>
F(R)	Função de Kubelka-Munk
TGA	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Diferencial Termogravimétrico
RB5	Preto Reativo 5

UV-Vis	Espectroscopia Vibracional na Região do Ultravioleta visível
pH	Potencial de Hidrogênio Iônico
RPM	Rotações por minuto
SC	Semicondutor
PCP	Produtos de Cuidado Pessoal
EUA	Estados Unidos da América
λ	Comprimento de Onda
ν	Modo Vibracional
μm	Micrometro
nm	Nanometro
μg	Micrograma
mg	Miligrama
ng	Nanograma
L	Litro
mL	Mililitro

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	20
2.	OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	22
2.1.	OBJETIVO GERAL	22
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1.	POLUENTES EMERGENTES	23
3.1.1.	Produtos de cuidado pessoal	23
3.1.2.	Fármacos	24
3.1.3.	Corantes	29
3.1.3.1.	Definição de corantes	30
3.1.3.2.	Consequências do uso de corantes pela indústria	30
3.1.3.3.	Aspectos Ecológicos e Toxicológicos:	30
3.2.	Tratamentos para a remediação de poluentes emergentes	31
3.2.1.	Biológicos	31
3.2.2.	Físico-Químico	32
3.2.3.	Tratamento eletroquímico	32
3.2.4.	Adsorção	32
3.2.5.	Tratamento químico	33
3.2.6.	Processos oxidativos	33

3.3.	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	33
3.3.1.	Dióxido de titânio (TiO ₂) como fotocatalisador	35
3.3.2.	Óxido de Zinco (ZnO) como fotocatalisador	37
3.3.3.	Novas tendências da fotocatalise heterogênea	38
3.4.	COMPOSTOS LAMELARES	38
3.4.1.	Hidroxissais Lamelares	40
3.4.2.	Hidróxidos Duplos Lamelares	41
3.4.3.	Dissulfeto de molibdênio	43
3.4.4.	Uso de combinações para melhorar performance fotocatalítica.....	44
3.4.4.1.	Utilização de semicondutores juntamente a outros materiais	44
3.4.4.2.	Espinélios.....	44
3.4.4.3.	Utilização de sequestrantes de elétrons	45
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1.	SÍNTESE DOS MATERIAIS	46
4.1.1.	Misturas Mecanoquímicas	46
4.1.2.	Síntese dos Zn/Fe-CO ₃ HDL.....	46
4.1.3.	Síntese do dissulfeto de molibdênio (MoS ₂)	47
4.1.3.1.	Hidroxiacetato de zinco (HAZ).....	47
4.1.3.2.	Síntese do tetratiomolibdato de amônio	47
4.1.3.3.	Síntese do HAZ-MoS ₄	47

4.1.3.4.	Síntese do ZnS-MoS_2	47
4.1.4.	Síntese do Hidroxinitrato de zinco (HNZ).....	48
4.1.5.	Síntese do Zn_2TiO_4	48
4.1.6.	Síntese do ZnO E DO $\text{ZnO/Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$	48
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	49
4.3.	ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE	52
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1.	ESTUDOS PRELIMINARES	55
5.2.	ESTUDOS ENVOLVENDO HDL CONTENDO Zn E Fe.....	57
5.3.	ESTUDOS ENVOLVENDO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO.....	61
5.4.	ESTUDOS COM HNZ ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	71
5.4.1.	Óxido de zinco sintetizado a partir do hidroxinitrato de zinco	73
5.4.2.	TiO_2/ZnO nanoestruturado	76
5.4.3.	Espinélio Ti-Zn	79
5.4.3.1.	Atividade fotocatalítica do compósito $\text{ZnO/Zn}_2\text{TiO}_4$	83
5.4.4.	$\text{ZnO/Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ a partir do HNZ e do TiOSO_4	85
5.4.5.	Diferentes proporções da mistura $\text{ZnO/Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$	95
6.	CONCLUSÕES	118
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

1. INTRODUÇÃO

É muito recente a preocupação do Brasil quanto à contaminação hídrica, por produtos químicos de relevância ambiental, advinda da infinidade de poluentes emergentes lançados nos meios aquáticos. Quando se afirma que tal preocupação é recente é porque somente aflorou por parte da União e de órgãos de fiscalização da indústria química há pouco mais de 2 anos, por mais que a pesquisa científica acadêmica tenha se voltado para esta preocupação bem antes disso, fato comprovado através de produção científica em revistas internacionais desde os anos 60.

É possível afirmar que poluentes emergentes são substâncias potencialmente tóxicas, capazes de provocar efeitos pouco conhecidos ao homem e ao meio ambiente. Nesta categoria destacam produtos de uso diário, como remédios e produtos de higiene, e inúmeros insumos industriais, incluindo uma grande variedade de defensivos agrícolas utilizados maciçamente na produção agrícola em grande escala. Para grande parte destes poluentes não existe normativa e/ou legislação específica que reduza seu impacto real e potencial na saúde humana e ambiental. Nos últimos anos, o que mais se aproxima de uma preocupação do Poder Público com contaminantes emergentes é o Anteprojeto de Lei formulado entre o Ministério do Meio Ambiente e a Comissão Nacional de Segurança Química (CONASQ), que gerou um Aviso de Consulta Pública divulgado no Diário Oficial da União de 30 de junho de 2016 (Seção 3, página 174). Este anteprojeto foi divulgado pela imprensa como sendo o primeiro ato de preocupação da União para “controlar as substâncias químicas industriais de modo a minimizar impactos adversos à saúde e ao meio ambiente advindos de sua produção, importação e uso em território nacional”. Dentro do marco legal brasileiro também destaca o “Princípio da Precaução”, mencionado na Lei 6.938 de 31/08/1981, que trata da ação antecipatória à ocorrência do dano ambiental, implicando que medidas de prevenção devam ser implementadas ante a simples suspeita da existência de um risco de dano iminente e irreversível ao meio ambiente, mesmo não havendo constatação científica formal.

Em função desta necessidade, muitos grupos científicos, pautados na preocupação na antecipação de danos ambientais causados por poluentes emergentes como, fármacos, produtos de cuidado pessoal (PCP) e corantes da indústria têxtil e alimentícia, vêm trabalhando no desenvolvimento de novas tecnologias para tratamento de resíduos domésticos e industriais e para remediação de matrizes ambientais contaminadas. Dentro deste contexto destacam os processos de oxidação avançada (POAs), os quais, por definição, correspondem a sistemas de oxidação química mediados por espécies radicalares, principalmente radical hidroxila.

Com a preocupação de remediar esses danos causados pelos poluentes emergentes, o presente trabalho trata sobre o preparo e a caracterização de materiais semicondutores, capazes de agir como catalisadores em processos de fotocatalise

heterogênea. Dentre os objetivos também destaca a avaliação da sua atividade fotocatalítica, frente a um substrato modelo em solução aquosa.

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar a potencialidade de compostos lamelares (Hidroxissais Lamelares-HSL e Hidróxidos Duplos Lamelares-HDL) como precursores de materiais semicondutores passíveis de aplicação em processos de degradação fundamentados em fotocatalise heterogênea.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares (HDL).
- Síntese de óxidos metálicos a partir dos HDL's.
- Síntese e caracterização de hidroxissais lamelares intercalados com o íon tetratiomolibdato (MoS_4^{2-}) o qual após intercalação, será utilizado com fonte para MoS_2 esfoliado.
- Síntese e caracterização de hidroxissais lamelares de zinco (HSL).
- Síntese de óxidos metálicos a partir dos HSL's de zinco.
- Síntese e caracterização de híbridos de hidroxissais lamelares de zinco (HSL) e hidróxidos de titânio.
- Síntese de óxidos metálicos a partir dos HSL's de zinco e hidróxidos de titânio.
- Estudo de fotocatalise heterogênea de corante modelo em solução aquosa, utilizando os materiais sintetizados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLUENTES EMERGENTES

Ultimamente tem-se estudado na área da química analítica muito além dos poluentes convencionais, como ânions de metais pesados (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Cr^{3+} , etc.) [Grigoletto, 2012] [Jordão, 1999], essa nova classe é denominada poluentes emergentes, recebendo esta denominação pelo fato destes materiais não terem um método desenvolvido para seu tratamento assim como já alcançado nos poluentes convencionais. Na maioria das vezes esses poluentes encontram-se na faixa de concentração entre $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} , o que dificulta sua detecção por métodos analíticos convencionais [Larsson, 2007] [Brooks, 2003], tendo este estudo colaborado muito para a evolução da química analítica.

Dentre esses poluentes destacam-se três: produtos de cuidado pessoal (PCP); fármacos e fármacos residuais e corantes. Tendo em vista que mesmo em baixas concentrações, tais poluentes se mostram altamente danosos aos seres humanos e a fauna em meios aquáticos.

3.1.1. Produtos de cuidado pessoal

Os produtos de cuidado pessoal como shampoo – condicionador – filtro e protetor solar – cremes antirrugas e anti-idade – cremes anti-calvíce – bronzeadores – sabonetes antibacterianos etc., representam um grande grupo de compostos que muitas vezes incluem surfactantes e medicamentos de uso humano, prescritos ou não prescritos. Tais produtos contêm analgésicos, reguladores de gorduras, hormônios sintéticos e naturais, entre outros. Muitos desses compostos influenciam diretamente em organismos vivos presentes em meios aquáticos e não são remediados pelos métodos convencionais de tratamento de água, o que resulta em contaminação da água potável porque são descartados indiscriminadamente na natureza.

Os produtos de cuidado pessoal, junto aos fármacos, são as duas principais classes de poluentes emergentes em áreas urbanas, solos e ecossistemas aquáticos contaminados por águas residuais tratadas ou não. O uso extensivo destes compostos, descarte inadequado e o tratamento ineficiente dos rejeitos aquáticos de água urbana contribuem fortemente para a contaminação pelos produtos de cuidados pessoais e seus metabólitos, conforme esquema na Figura 1 [Ellis, 2006]. Devido ao uso global desses produtos e ao seu alto potencial negativo na contaminação aquática, tanto para seres humanos como para animais, um crescente número de estudos avalia a presença destes compostos em matrizes ambientais, bem como a sua remediação, aumentando o interesse sobre o tema.

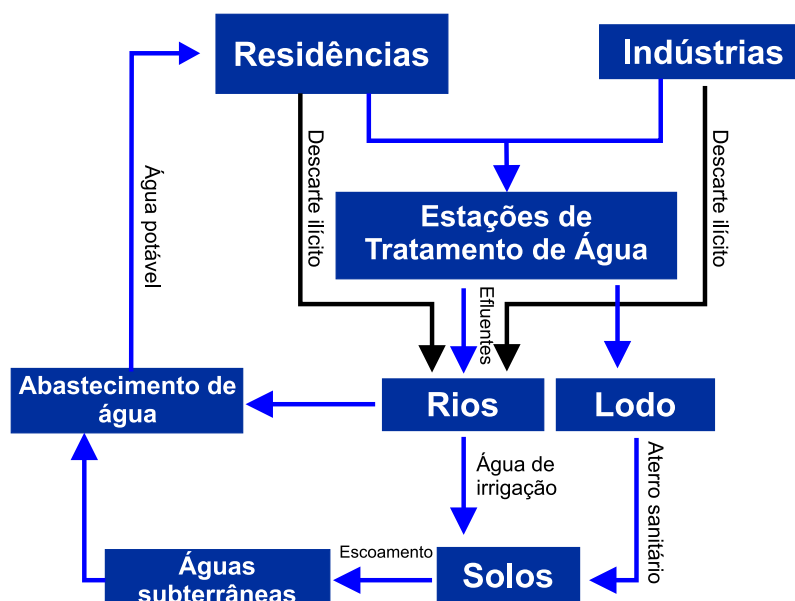


Figura 1. ESQUEMA REPRESENTANDO A CONTAMINAÇÃO AQUÁTICA POR PCP. FONTE: [ELLIS, 2006]

Os produtos de higiene pessoal são, geralmente, difíceis de serem analisados, caracterizados e quantificados, devido à alta complexidade da matriz, sendo prejudiciais em processos fisiológicos de organismos expostos a estes poluentes. Na composição destes PCPs, muitas vezes, são adicionados detergentes aniônicos trazendo grande preocupação ecológica pelo fato de não se enquadrarem como drogas farmacêuticas, entretanto entram na composição de uma gama de produtos de higiene pessoal como pastas dentais e shampoos, sendo altamente tóxicos, como também em preparações farmacêuticas e dermocosméticas [Sirisattha, 2004], sendo descartados em quantidades significativas em ambiente aquático.

3.1.2. Fármacos

Os primeiros registros de medicina apresentando fórmulas terapêuticas e combinando remédios data de 1550 a.C e é o Papiro de Ebers da cultura egípcia; entre a Idade Média e Idade Moderna, de 1500 à 1700, poucos registros foram deixados sobre medicamentos e eram tratados que descreviam uma combinação de conhecimentos de medicina, religião e bruxaria para o tratamento de enfermidades diversa [Nogueira, 2009].

No desenvolvimento da farmacologia, na antiguidade, tem-se uma lista notável de estudiosos como Pedanius Dioscórides, médico grego militar nascido em Anazarba da Cílicia (40-90 d.C.), e deixou descrito em Matéria Médica mais de mil remédios entre óleos, beberagens e unguentos; Hipócrates, o conhecido Pai da Medicina (460-377 a.C.), Claudius Galeno (129-216 d.C.), considerado o Pai da Farmácia foi o primeiro grande observador científico dos fenômenos biológicos e suas famosas prescrições,

as preparações galênicas, foram reestudadas em 1963 e tiveram a composição dos seus óleos determinadas após extração etérea. O Alquimista tinha função diversa do médico, porque tinha o dever de desenvolver medicamentos para o tratamento da doença e encontrar a cura entre substâncias de uma “caixa mágica”, como chamavam sua botica (Figura 2) [Nogueira, 2009].



Figura 2. PARTE INFERIOR DE ILUSTRAÇÃO DE MANUSCRITO BIZANTINO DO SÉCULO XIV. FONTE: [NOGUEIRA, 2009]

O início do Renascimento, tem como maior relevância científica a contribuição de Phillipus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim (1493 - 1541), famoso médico e alquimista, físico e astrólogo suíço que era conhecido por seu pseudônimo, Paracelsus (ou Paracelso) que significa “superior a Celso” (ou Aurélio Cornélio Celso, médico romano (25 a.C. a 50 d.C.) notório pela sua extensa e conhecida obra “De Medicina” onde já descrevia textos pioneiros em diversas áreas da farmacologia), onde Paracelsus afirmava que cada doença específica deveria ser tratada por um tipo de medicamento e que a dose certa define se uma substância química é um medicamento ou um veneno. Entretanto, uma das maiores contribuições científicas de Paracelsus foi a publicação, em 1567, após seu falecimento, de “On the Miners’ Sickness and Other Diseases of Miners”, livro que tratava dos prejuízos ocupacionais, tratamento e estratégias de prevenção aos problemas de saúde de trabalhadores, e que junto com o todo de sua obra, lançou uma das bases da Química e da Farmacologia pela inédita idéia de que certas doenças do corpo tinham certos remédios específicos que pudessem curá-las [Nogueira, 2009].

Somente a partir de 1700 é que a medicina começou a usar métodos terapêuticos embasados no uso de produtos naturais. É neste momento que a Europa

faz um resgate organizado de plantas medicinais e a descrição de sua utilidade terapêutica, por isso afloram estudos de botânica pelo mundo. Na idade média o destaque eram os remédios botânicos na forma de óleos, como oliva e rícino. O ano de 1850 marca a era das patentes no EUA e a criação dos primeiros laboratórios farmacêuticos com produção em escala industrial de medicamentos. E é de 1906 a Lei que criou a FDA (Food and Drug Administration) que tinha como escopo o registro de drogas terapêuticas e o controle de critérios de qualidade para esses medicamentos consumidos pela população, ou seja, foi o primeiro órgão regulador sobre a indústria de fármacos [FDA, 2017]. Somente em meados do século XX que vieram a ser descobertos novos medicamentos através de tecnologias como a síntese química, a extração, a fermentação entre outras, alargando a gama de fármacos disponíveis, como as sulfas, antibióticos, esteroides, antiespasmódicos e cardiológicos [Calixto, 2012].

O Brasil desponta desde a década de 60, na farmacologia, com a criação do captopril, conhecido anti-hipertensivo, extraído a partir do veneno da Jararaca-da-mata (*Bothrops jararaca*), que foi desenvolvido na Faculdade de Medicina da USP Ribeirão Preto, dentro do período conhecido como “a idade dourada das descobertas” [USP, 2017].

O crescente avanço industrial farmacêutico, que reflete beneficemente na terapêutica humana e na redução gradual da mortalidade global, também reflete nos ecossistemas aquáticos causando danos ambientais, por consequência do descarte indiscriminado de fármacos [Cleuvers, 2003]. Portanto, o mesmo fármaco que trata enfermidades do homem e de animais, sendo comumente eliminado por meio de urina e fezes, inevitavelmente será conduzido aos sistemas de tratamento de águas residuais, ou até mesmo, sem tratamento, será lançado nos ambientes aquáticos naturais. Desta maneira, eles chegarão às águas de superfície, ambientes marinhos, águas subterrâneas e até as águas de consumo. Por isso, é comum encontrar resíduos de fármacos em sistemas domésticos, como as fossas sépticas e nos sistemas municipalizados de tratamento [Ferrari, 2003].

A presença e os efeitos adversos dos fármacos em meio aquático progressivamente instigam a atenção da sociedade e comunidade científica nos últimos anos. O largo crescimento de estudos sobre o tema pode ser identificado pelo número de artigos científicos publicados desde os anos 2000 (Elsevier, 2000-2017) (Figura 3). Na grande maioria, os artigos científicos tratam sobre traços de fármacos detectados na natureza, incluindo esgoto, superfície aquática, lençóis freáticos e água potável, em quase todo o planeta. Visto que os compostos farmacêuticos são propostos e sintetizados objetivando a alteração das funções biológicas; é neste quesito que eles se distinguem dos demais compostos sintetizados pelo homem, portanto, os fármacos possuem atividade biológica e esta característica patrocina o alto efeito tóxico ao ser humano chegando até mesmo a seres vivos macro e microscópicos, expostos

ao meio ambiente que foi contaminado. Diferente do que se pensa, que as estações de tratamento de águas residuais são eficientes, muitos fármacos passam quase inalterados através destes dispositivos [Petrović, 2003] [Winkler, 2001].

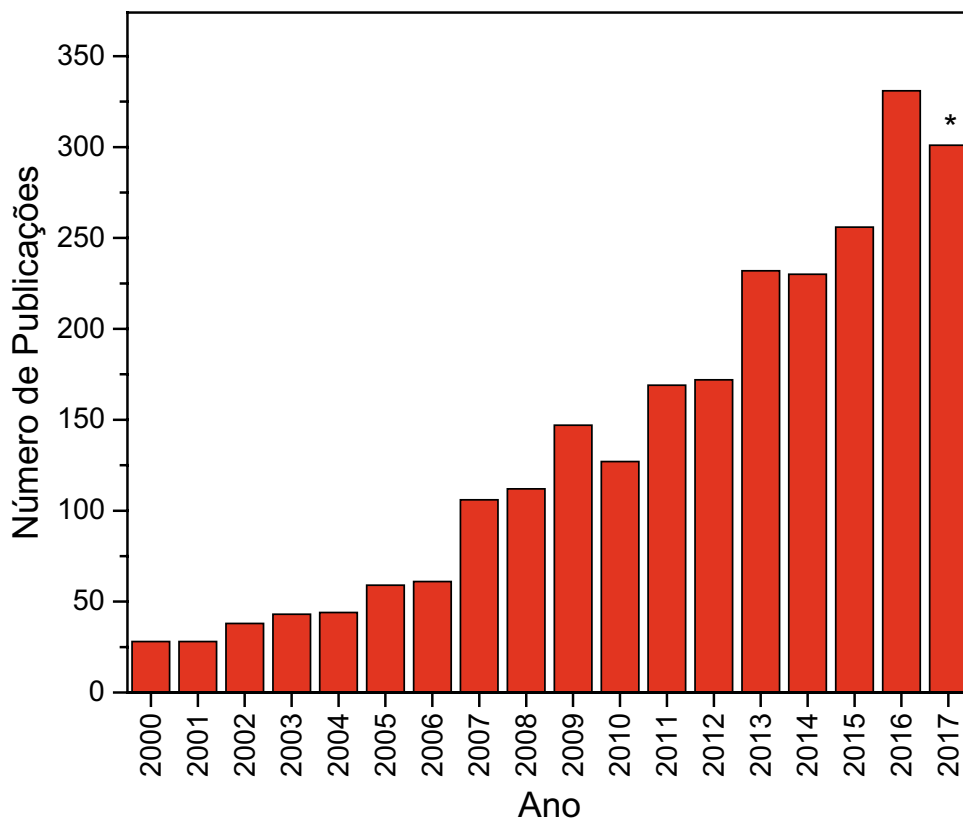


Figura 3. NÚMERO DE PÚBLICAÇÕES CONTENDO DRUGS E ENVIRONMENTAL (* - ATÉ 06.08.2017) FONTE: ELSEVIER

Há estudos recentes que defendem que fármacos no ambiente podem sofrer efeitos sinérgicos na presença uns dos outros [Cleuvers, 2003], isso explica a vasta quantidade de metabólitos destes compostos farmacêuticos na água. É difícil demonstrar efeitos tóxicos agudos ao homem advindos de exposição a resíduos de fármacos por causa da baixa concentração nas águas, no entanto, alguns estudos referem que em alguns casos extremos os níveis de fármacos quantificados apontam para a possibilidade da ocorrência de efeitos agudos em organismos expostos [Kümmerer, 2001].

Os fármacos de origem veterinária já aparecem no ambiente de maneira pronunciada, igualmente são pronunciados os efeitos, pois são drogas utilizadas em quantidades elevadas [Sarmah, 2006]. Drogas veterinárias já foram encontradas em solos, água subterrânea, água de superfície, sedimento e em organismos vivos [Boxall, 2010]. Tanto antiparasitários como antibióticos veterinários são preocupantes, porém, os antibióticos, por seu uso em larga escala e elevadas quantidades, excretados diretamente em pastos, resulta na alteração significativa das comunidades bacterianas

dos solos impactados, e ocorre também pelo uso de estrume em atividades agrícolas [Kemper, 2008] [Kleiner, 2007], podendo ainda vir a ocorrer um aumento significativo na sua dispersão se lixiviação para compartimento aquático [Bielińska, 2009].

Atentando-se a gravidade da situação e procurando nos estudos mais atuais sobre o tema encontra-se um fato alarmante, porque as águas residuais após tratamento são a principal entrada de resíduos medicamentosos nos ecossistemas aquáticos [Petrović, 2003]. Se chega a esta conclusão porque grande parte dos compostos medicamentosos ou fármacos geralmente são estáveis e resistentes à biodegradação e interferem com os processos normais de funcionamento microbiológico, porque a eliminação destes compostos em estações de tratamento é incipiente e desadequada [Ternes, 2001].

De todo o exposto, a literatura científica atual sobre o tema dá por certo e verdadeiro a presença de substâncias farmacêuticas em águas residuais e no ambiente, de uso humano ou veterinário, e que seus efeitos não se limitam apenas à ameaça de dano ecológico, mas a ameaça à saúde humana, por suas grandes potencialidades toxicológicas e porque estes compostos entram no ciclo da água para consumo humano.

Um estudo realizado em efluentes de estações de tratamento de águas residuais no Canadá [Miao, 2002] apresentou quantidades significativas de bezafibrato, diclofenaco, fenoprofeno, gemfibrozil, ibuprofeno, indometacina e naproxeno. Uma fonte significativa de contaminação liberada por tais agentes vem de efluentes hospitalares que além de resíduos fármacos, emitem compostos que se ligam a halogêneos, formando compostos tóxicos, persistentes e passíveis de sofrerem bioacumulação ao longo das cadeias tróficas [Kümmerer, 2001], além de drogas anticancerígenas [Hartmann, 1997] que podem exercer atividade mutagênica e carcinogênica, pois estas águas residuais provenientes de instalações hospitalares possuem carcinogeneidade, que resulta da mistura complexa de resíduos de diversas drogas com fármacos anticancerígenos [Gupta, 2009].

Jones e colaboradores no ano de 2002 [Jones, 2002], em seu estudo sobre as 25 drogas de utilização farmacêuticas mais prescritas no Reino Unido, conseguiram obter evidências de que algumas drogas podem ser encontradas à saída da ETA, em concentração compreendida entre 97 e 98% da sua quantidade inicial, simplesmente porque estas drogas não são passíveis de degradação significativa nem mesmo ficam adsorvidas ao lodo resultante do tratamento. Diante disso é fácil concluir que a quase totalidade das moléculas serão descarregadas às águas de superfície.

A liberação de compostos estrogênicos em águas residuais por causa do uso contínuo que se faz de contraceptivos orais gerou uma avalanche de estudos sobre o tema, devido ao fato de que estes compostos utilizados em larga escala nas indústrias e pela população e também porque este tipo de substância acaba sendo descartada em

meios aquáticos, tanto por parte das indústrias, quanto pela rede de esgotos municipal acabando por acarretar disfunções endócrinas em seres vivos presentes nestes sistemas [Streck, 2009] [de Alda, 2003] [Heberer, 2002]. Estes efeitos são preocupantes porque, inclusive, compostos em nada aparentados com hormônios são potenciais provocadores de disfunções endócrinas; como exemplo, foi possível constatar que a droga fluoxetina, utilizada como ansiolítico, está envolvida no aumento da fecundidade de algumas espécies de mexilhões [Brooks, 2003]. Quanto à fêmea de certa espécie de peixe, exposta à fluoxetina, teve um ligeiro aumento dos níveis circulantes de estradiol mas sem consequências evidentes sobre o potencial reprodutivo, porém, os embriões gerados destes animais expostos à droga exibiram inúmeras anomalias nas barbatanas, na espinhas dorsal e olhos, sem falar no desenvolvimento incompleto e incapacidade de resposta.

Cleuvers [Cleuvers, 2003] fez um estudo sobre dez compostos farmacêuticos e suas toxicidades para organismos aquáticos, estudou a clorófito *Desmodesmus subspicatus* e a macrófito *Lemna minor*; o grupo de pesquisa de Brooks [Brooks, 2003] recorreu a algas unicelulares de água doce como a espécie *Pseudokirchneriella subcapitata* como organismo-teste, assim como Ferrari e colaboradores [Ferrari, 2003] para determinar efeitos das drogas ácido clorídrico, carbamazepina e diclofenaco, sobre o crescimento de culturas ao longo de 96 horas. Este ensaio permitiu verificar que esta espécie de alga de água doce é particularmente sensível ao anti-inflamatório diclofenaco.

3.1.3. Corantes

É sabido que caçadores da pré-história utilizavam fuligem e minerais coloridos para registrar nas paredes de cavernas reservadas ao culto as histórias pelas quais tinham passado, criando obras que resistem há milênios, em amostras de tecidos de tumbas egípcias e em antigos hieróglifos [Rifkin, 2016], sendo estes os primeiros registros do uso de corantes.

Na Antiguidade, tem-se registros dos primeiros corantes inorgânicos produzidos pelo ser humano, como o Azul Egípcio que os artesãos egípcios esmagavam areia com sal e acrescentavam um pouco de pedra calcária pulverizada e cobre. Essa mistura, quando aquecida, produzia a cobertura azul brilhante característica da faiança (faiança | s. f. – louça fina de barro, vidrada ou esmaltada), sendo esta uma forma de cerâmica branca.

Até a metade do século XIX eram conhecidos somente corantes naturais provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, entretanto a grande revolução na história desses compostos ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin (1838-1907) descobriu, acidentalmente, em 1856 o primeiro corante sintético Mauve

ou Malva, sendo este o resíduo sólido do coque da anilina com o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Esse foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos em grande escala [Zanoni, 2001] [Rifkin, 2016].

No fim do século XIX, fabricantes de corantes orgânicos estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias têxteis, couro e papel [Abiquim, 2017]. Diante disso, conclui-se claramente a importância do uso do corante sintético pela humanidade.

3.1.3.1. Definição de corantes

Por sua definição, os corantes podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que quando aplicadas a um material lhe conferem cor. Sendo que esses se apresentam retidos no material através dos processos de: adsorção, solução, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes [Abiquim, 2017].

CORANTES REATIVOS: são compostos que contêm um ou mais grupos reativos capazes de formar ligações covalentes, através de reações de substituição, com sítios reativos de substratos como fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamidas [Soares, 2003]. Para execução dos estudos utilizou-se o corante preto reativo 5.

3.1.3.2. Consequências do uso de corantes pela indústria

A utilização de corantes reativos em grande escala pela indústria ocasiona a produção de um grande volume de efluentes contaminados durante o tingimento de tecidos. Esta contaminação se dá pelas perdas ocorridas durante o processo de lavagem/fixação do corante às fibras e pode ser facilmente detectada sem o auxílio de instrumentos, sendo visível mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 mg.L^{-1} .

Diante disto, uma pequena quantidade de corantes lançada em meios aquáticos promove uma alteração na coloração da água, gerando comprometimento do ecossistema aquático [Guaratini, 1999]. Este fato tornou-se um dos aspectos mais importantes do ponto de vista ambiental, uma vez que alterações ecológicas e toxicológicas podem ser observadas após a contaminação de efluentes gerados pelo uso de corantes em indústrias têxteis [Carneiro, 2010].

3.1.3.3. Aspectos Ecológicos e Toxicológicos:

Sempre que não houver tratamento adequado dos efluentes das indústrias têxteis ou da indústria de corantes, tais efluentes poderão atingir reservatórios e estações de tratamento de água e colocar em risco todo o sistema aquático, gerando,

um comprometimento ecológico e toxicológico, de acordo com o volume de efluente descartado no ambiente [Guaratini, 1999].

A contaminação dos sistemas aquáticos por efluentes contendo corantes possui características visuais e organolépticas diferenciadas daquelas dos sistemas de água potável e não poderão ser utilizados para o consumo humano ou seu uso geral, pelo simples fato de que há uma redução drástica na transparência da água e também alteração de sua cor [Carneiro, 2010]. A alta solubilidade dos corantes reativos em água proporciona alta biodisponibilidade que possibilita a contaminação aos seres vivos. Essa contaminação pode ocorrer pela reação destes corantes reativos com substâncias que contenham grupos amina e hidroxila que estão presentes nas fibras naturais [Carneiro, 2010].

Pode-se afirmar então que os corantes reativos, descartados e presentes em sistemas aquáticos provocam a alteração do mais importante processo realizado pela flora aquática, a fotossíntese, porque impede a penetração da luz solar pela consequente turbidez da água; causando sérios e comprometedores riscos à vida da flora e fauna aquáticos, bem como à saúde humana através de sua fácil solubilidade e também simples absorção pelo organismo, e ainda, causar distúrbios na solubilidade dos gases, resultando danos ao sistema respiratório de pequenos organismos aquáticos e a desorganização de seus locais habituais de desova e refúgio [Carneiro, 2010]. Portanto, o comprometimento ambiental e humano gerado por efluentes contaminados por corantes sintéticos tem sido estudado porque realmente é preocupante.

3.2. TRATAMENTOS PARA A REMEDIAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

A alta estabilidade apresentada por PCPs, fármacos e corantes é um dos maiores problemas observados no tratamento de efluentes, sendo esses compostos extremamente resistentes à luz e a agentes oxidantes moderados, logo o desenvolvimento de uma tecnologia adequada para o tratamento de efluentes, tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos pela comunidade científica. Vários métodos para a remoção destes compostos de efluentes vêm sendo utilizados, os quais podem ser divididos em: biológicos, físico-químicos e químicos. Dentre eles, alguns dos encontrados na literatura, são citados a seguir.

3.2.1. Biológicos

O tratamento biológico é geralmente a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos químicos e físico-químicos [Seshadri, 1994] [Forgacs, 2004]. Alguns métodos de biodegradação, tais como descoloração por fungos, algas e bactérias, adsorção por biomassa microbiana e sistemas de bioremediação, são

frequentemente aplicados para tratamento de efluentes, pois muitos microrganismos como bactérias, algas e fungos são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes [Crini, 2006]. Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações climáticas, bem como pela toxicidade causada por produtos químicos e resíduos gerados por estes organismos. Uma vantagem do tratamento biológico sobre outros métodos de tratamentos físicos e químicos é que grande parte do material orgânico presente, que é medido por testes de Demanda Química de Oxigênio (DQO), pode ser convertido em material sólido [Crini, 2006].

3.2.2. Físico-Químico

Diferentes métodos físicos são também amplamente usados para a remediação de efluentes, tais como processos eletroquímicos [Crini, 2006] processos de filtração com membrana [Mo, 2008] (nanofiltração, osmose reversa, eletrodiálise), troca iônica e técnicas de adsorção por carvão ativado, por exemplo [Grabowska, 2006]. A maior inconveniência do processo de membrana é o custo da realização do processo e o custo de reposição periódica da membrana, inviabilizando economicamente sua utilização.

3.2.3. Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico de efluentes é considerado um processo muito eficiente na remediação de meios aquáticos contaminados por compostos orgânicos. Este processo não requer nenhum tipo de produto químico adicional. Os equipamentos necessários e a operação são geralmente simples. Porém, são processos que podem promover a formação de substâncias indesejáveis que podem ser mais nocivos do que as espécies iniciais do processo [Guaratini, 1999].

3.2.4. Adsorção

Adsorção é o processo físico mais comum para a remoção de poluentes orgânicos e cátions de metais pesados, estando entre os principais métodos físicos para a remoção de PCPs, fármacos e corantes do meio ambiente. Se baseia na transferência de fase de algum produto químico (adsorvato), solubilizado em algum solvente, para a superfície de um determinado material sólido (adsorvente). Para melhorar a capacidade de adsorção de PCPs, fármacos e corantes, adsorventes diferentes têm sido pesquisados e desenvolvidos. Nos últimos anos os materiais de adsorção à base de carbono, incluindo o carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno têm sido utilizados para a remoção de poluentes [Liu, 2014]. Entretanto, este processo gera um grande volume de poluentes [Liu, 2014].

3.2.5. Tratamento químico

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes incluem coagulação ou floculação [Golob, 2005], combinados com flotação e filtração, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes [Jóźwiak, 2006], ozonização [Jóźwiak, 2006] [Oguz, 2005] e processos oxidativos [Jóźwiak, 2006]. Estas técnicas químicas são geralmente dispendiosas e, embora os contaminantes sejam degradados, ocorre geração de lodos, que é outra classe de resíduo. Existe também a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer devido ao excessivo uso de produtos químicos.

3.2.6. Processos oxidativos

O processo químico de oxidação para remoção de compostos orgânicos, simples e/ou complexos, geralmente é o mais usado devido ao seu simples manejo. Os poluentes emergentes são resistentes a condições moderadas de oxidação, como ocorre em sistemas de tratamento biológico. Então, uma degradação, dessas estruturas, adequada deve ser realizada por agentes oxidantes mais poderosos, como por exemplo ozônio [Jóźwiak, 2006] [Oguz, 2005] ou até mesmo por processos oxidativos avançados assistidos por radiação ultravioleta utilizando semicondutores como catalisadores, apresentando eficácia consideravelmente satisfatória [Jóźwiak, 2006] [Xu, 2012].

3.3. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Desde 1972, ano em que Fujishima e Honda descreveram por primeira vez a decomposição da água em processos fotoquímicos assistidos por TiO_2 [Ribeiro, 2015], o interesse científico pelos processos catalíticos em fase heterogênea cresceu de forma exponencial, principalmente em razão do grande número de trabalhos que demonstram a sua elevada eficiência de degradação frente a inúmeras espécies químicas, muitas das quais de relevância ambiental [Ribeiro, 2015] [Di Paola, 2012] [Fujishima, 2007] [Pirkanniemi, 2002] [Nakata, 2012].

O processo fotocatalítico é fundamentado na geração de pares elétron-lacuna (e^-/h^+), quando semicondutores são irradiados com ondas eletromagnéticas de energia maior ou igual à do seu *band gap* (Eq. 1). Os elétrons e as lacunas fotogerados correspondem a sítios bastante reativos, com capacidade para reduzir ou oxidar substratos de interesse (Banda de Condução (BC) e Banda de Valência (BV)), respectivamente (Figura 4), BC e BV correspondem aos orbitais moleculares de fronteira do semicondutor (LUMO-HOMO). No entanto, admite-se que a principal via de reação é através de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formados pela reação entre a lacuna

fotogerada e moléculas de água (Eq. 2) ou íons hidroxila (Eq. 3), previamente adsorvidas na superfície do semicondutor [Ibhadon, 2013].

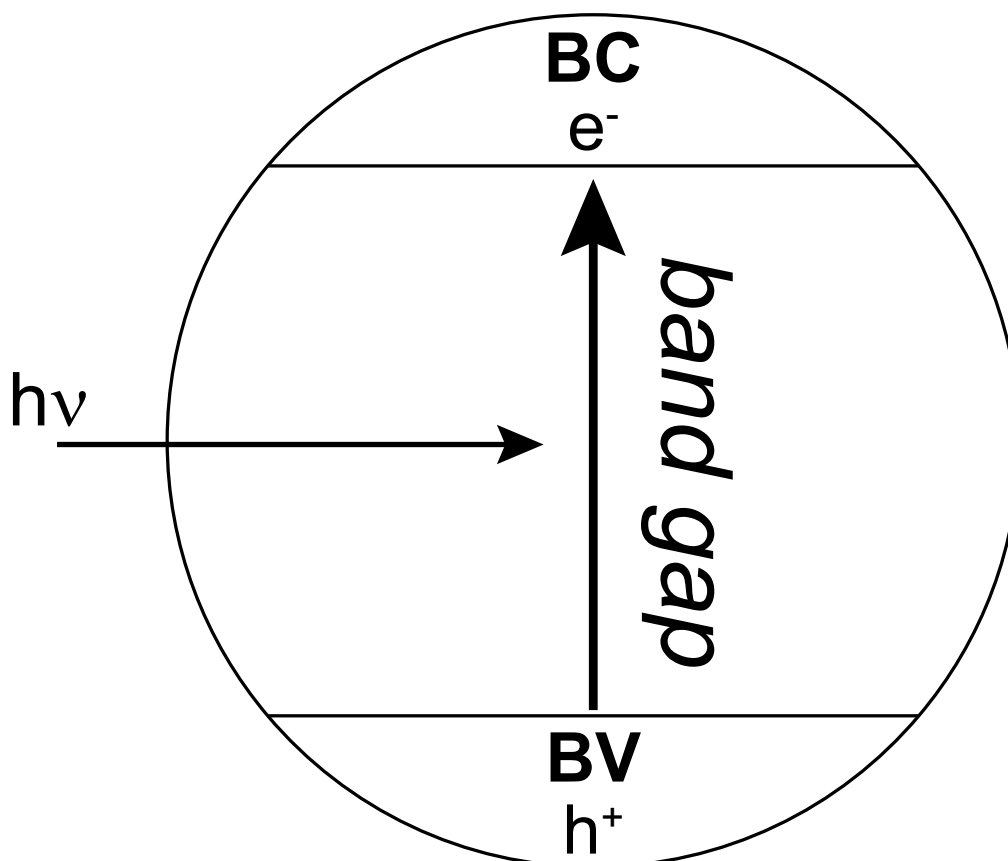
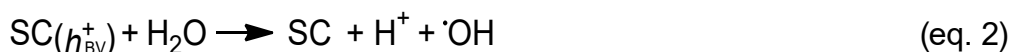


Figura 4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. FONTE: [IBHADON, 2013].



Os elétrons da banda de condução (e^-) podem dissipar a energia previamente absorvida, usualmente na forma de calor, e voltar à banda de valência (recombinação), o que desativa o processo fotocatalítico. Entretanto, os elétrons fotogerados podem reagir com aceptores de elétrons, como O_2 adsorvido na superfície do fotocatalisador ou dissolvido na fase aquosa, formando espécies radiculares como o ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$, Eq. 4), que serve de precursor para outros radicais de maior poder oxidante, como radical hidroperoxila (HO_2^{\cdot} , Eq. 5).

Normalmente, os compostos químicos utilizados neste tipo de processo correspondem a óxidos semicondutores como: TiO_2 , estrutura cristalina anatase (*band gap* = 3,2 eV [Houas, 2001]) e rutilo (*band gap* = 3,0 eV [Houas, 2001]), ZnO (*band*

$gap = 3,3$ eV [Kukreja, 2004]) e Fe_2O_3 ($band\ gap = 3,2$ eV [Xia, 2013]); além de outras espécies menos frequentes como: CdS e WO_3 , utilizados na forma de fina suspensão.



De todos os materiais semicondutores com potencial para aplicação em processos de fotocatalise destaca o dióxido de titânio (TiO_2), principalmente em função da sua elevada atividade fotocatalítica, baixo custo, inércia química e biológica e elevada fotoestabilidade [Fujishima, 2000] [Fujishima, 2008] [Sahel, 2014] [Bianchi, 2014]. Assim, inúmeros trabalhos relatam a elevada capacidade de degradação da fotocatalise mediada por TiO_2 frente a poluentes de relevância, incluindo poluentes tradicionais, como corantes [Sahel, 2014] [Bianchi, 2014], e emergentes, como fármacos [Kanakaraju, 2015] [Sarkar, 2015] e estrogênios [Coleman, 2000] [Coleman, 2004].

Estudos de degradação fotocatalítica de substratos de relevância também têm sido realizados na presença de óxido de zinco [Han, 2012], fotocatalisador que apresenta elevada atividade fotoquímica e que pode ser obtido em diversas morfologias [Rezapour, 2011]. Muitos estudos relatam eficiente degradação fotocatalítica de espécies orgânicas em processos mediados por ZnO, incluindo espécies fenólicas [Ye, 2015], estrogênios [Koutantou, 2013] e corantes [Kocakuşakoğlu, 2015].

3.3.1. Dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador

As propriedades catalíticas do TiO_2 são atribuídas à formação de transportadores de cargas fotogeradas (lacunas e elétrons) que ocorre após a absorção de radiação ultravioleta (UV) que corresponde ao intervalo de banda [Fujishima, 2000] [Fujishima, 2008] [Sakai, 1995] [Ikeda, 1997]. As lacunas fotogeradas na banda de valência na superfície do TiO_2 reagem com as moléculas de água adsorvida, formando radicais hidroxila ($\cdot OH$) [Fujishima, 2008] e estes radicais oxidam moléculas orgânicas. Enquanto isso, os elétrons na banda de condução tipicamente participam de processos de redução reagindo com o oxigênio molecular presente na solução produzindo radicais ânions superóxido ($O_2^{\cdot-}$).

Segundo a literatura, tanto a fase cristalina anatase ($Band\ gap = 3,2$ eV [Houas, 2001]) quanto rutilo ($Band\ gap = 3,0$ eV [Houas, 2001]), são empregadas na fotocatalise heterogênea, porém, a primeira se sobrepõe à segunda mesmo tendo um maior valor de $band\ gap$ devido os defeitos cristalinos presentes na superfície da fase anatase. O fotocatalisador comercial mais usual é o Degussa P25, um pó que consiste em uma mistura das fases cristalinas rutilo e anatase. A mistura de fase de diferentes polimorfos é conhecida por ter efeitos sinérgicos e um aumento da atividade fotocatalítica é observada em comparação com as fases puras [Luttrell, 2014] [Scanlon, 2013].

A forma anatase tem um *band gap* maior do que a forma rutilo, o que teoricamente desfavoreceria a fotocatalise. Entretanto, a forma anatase apresenta um melhor resultado no processo, isso se deve às propriedades de superfície que desempenham um papel muito importante na fotocatalise heterogênea que engloba os seguintes processos: adsorção das moléculas que serão degradadas e subsequente transferência de carga para as mesmas. As propriedades de superfície não podem ser apenas polimorfo-dependentes, mas podem diferir em grande parte para o mesmo material para diferentes orientações de superfície ou reconstruções [Wilson, 2002] [Wilson, 2003] e conseqüentemente, contribuir para a observação de efeitos de superfície pronunciados nas atividades fotocatalíticas. Estas propriedades são subdivididas em:

- efeitos químicos, por exemplo, estrutura de coordenação de superfícies que controla a adsorção de moléculas do adsorvato [Diebold, 2003];
- estrutura eletrônica da superfície [Tao, 2010] ou defeitos juntamente com o adsorvato induz a estados que podem ser cruciais para o aprisionamento da carga e sua separação na superfície [Tao, 2011];
- interação de moléculas com defeitos de superfície [Liu, 2012] [Setvin, 2013];
- diferenças de potencial de superfície [Bullard, 2006] [Hengerer, 2000] o que atribui ao TiO_2 um grande potencial no processo de fotodegradação.

Apesar de ser o melhor semicondutor utilizado em processos fotocatalíticos, nos anos 2000, muito tem se pesquisado sobre prováveis efeitos adversos causados por nanopartículas de TiO_2 em estruturas celulares [Magrez, 2009] e seres vivos [Wu, 2009].

De acordo com estudo de Magrez e colaboradores [Magrez, 2009], nanopartículas de TiO_2 dispersas em meios aquáticos sem a presença de radiação UV apenas se ligam às paredes celulares de seres unicelulares, entretanto não apresentam efeitos tóxicos significativos na estrutura celular e quando essas nanopartículas são expostas à radiação UV causam sérios danos tanto na parede celular, quanto nas estruturas do ADN, o que leva a uma grande destruição de vida unicelular presente no meio aquático.

Já Wu e colaboradores [Wu, 2009] realizaram testes na pele de porcos para verificar a toxicidade e o poder de penetração de nanopartículas de TiO_2 , nestes testes verificaram que as nanopartículas tiveram um alto poder de penetração, chegando a serem detectadas na camada basal da epiderme dos animais; como resultado disso, foram observadas, através de microscopia eletrônica de transmissão, que a epiderme penetrada pelas nanopartículas apresentou alterações patológicas em estruturas celulares, podendo ocasionar severos danos a longo prazo.

Devido a estes aspectos muitos pesquisadores têm estudado outros materiais como opção em processos fotocatalíticos, entre estes materiais encontra-se o óxido de zinco (ZnO).

3.3.2. Óxido de Zinco (ZnO) como fotocatalisador

Entre todas as estruturas de óxidos metálicos, o óxido de zinco é um bom semicondutor com um *band gap* por volta de 3,37 eV (368 nm) e com uma energia de ligação excitada em torno de 60 meV, ao observar este valor de *band gap*, o ZnO torna-se um plausível substituto ao TiO_2 , visto que seu *band gap* está entre a faixa de comprimento da radiação UV (200 nm – 400 nm) o que impede a recombinação do par elétron-lacuna [Sakthivel, 2003]. O óxido de zinco tem recebido muita atenção devido às suas diferentes estruturas cristalinas e várias propriedades que podem ser empregadas em nanoestruturas, acoplamento com outros semicondutores, dopagem e multicamadas de revestimento metálico [Rezapour, 2011] [Vayssieres, 2003] [Ding, 2012] [Patil, 2010] [Choi, 2009].

Existem vários tipos de morfologias do ZnO incluindo nanopinos [Zayer, 1999], nanobastões [Xu, 2003], nanotubos [Dev, 2006] [Wei, 2006], nanoparafusos [Wei, 2006], nano bigode [Liao, 2005], nano-obelisco [Wang, 2006], nanotorre, nanoflor [Wang, 2004] e nanolápis [Wang, 2004], entre outros tipos que foram fabricados. Diferentes morfologias de ZnO mostram diferentes emissões de elétrons, propriedades ópticas, eléctricas e acústicas, muitos esforços têm sido realizados para encontrar o processo de fabricação ideal para ZnO com excelentes propriedades [Pan, 2001].

Quando utilizado em processos fotodegradação, o ZnO pode ser considerado um material ecológico por se manter estável e não formar subprodutos tóxicos [Hidaka, 1994], por causa disso, tem recebido muita atenção de grupos de pesquisa, devido à sua baixa toxicidade, baixo preço, alta estabilidade química e térmica, alta transparência na faixa de comprimento de onda visível e propriedades ópticas únicas mas também pode ser utilizado em áreas diferentes da fotodegradação como a eletrônica e a fotônica, quando utilizados na forma de pó [Rezapour, 2011].

Entretanto, de acordo com Han e colaboradores [Han, 2013], a superfície do ZnO apresenta, quando irradiada por radiação UV, fotocorrosão onde o oxigênio da estrutura cristalina atua como um sequestrante de elétrons originando cátions Zn^{2+} que são difundidos com rapidez da superfície do material para a solução, que segundo Bellanger e colaboradores [Bellanger, 2015], é tóxico em concentrações na casa de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, tornando-se necessário o uso de compostos sequestrantes de elétrons para evitar a lixiviação do zinco.

3.3.3. Novas tendências da fotocatalise heterogênea

Embora a eficiência dos processos fotoquímicos seja bastante superior aos métodos biológicos tradicionais, a sua aplicação em escala industrial é discutida, principalmente em função de desvantagens como:

- Dificuldade na penetração da radiação num meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas, o que implica um baixo rendimento quântico do processo.
- Dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, uma vez terminado o processo.
- Necessidade de agentes sequestrantes de elétrons (tipicamente oxigênio), para favorecer o processo de separação de cargas e aumentar o tempo de vida do par elétron-lacuna.

Em função destes inconvenientes, muitas alternativas que tendem a melhorar ainda mais o desempenho dos fotocatalisadores estão sendo testadas. Dentre os inúmeros trabalhos realizados com este propósito é possível identificar diversas possibilidades, entre elas o uso de compostos lamelares como precursores de óxidos semicondutores estruturados que também possuam atividade fotocatalítica [Paušová, 2015], a utilização de combinações de semicondutores e sequestrantes de elétrons [Khataee, 2015].

3.4. COMPOSTOS LAMELARES

Uma classe especial de materiais é constituída pelos compostos lamelares, nos quais cristais são obtidos pelo empilhamento de unidades bidimensionais chamadas de lamelas, as quais são ligadas entre si por meio de forças fracas do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e/ou ligações de hidrogênio [Marangoni, 2009]. Este tipo de compostos se apresenta arranjado na forma de lamelas sobrepostas, nas quais os átomos apresentam ligações covalentes ao longo dos eixos cristalográficos “a” e “b” e se empilham na direção do eixo “c” [Cursino, 2010].

As interações que mantêm estas lamelas unidas (forças interlamelares) são muito mais fracas do que as existentes entre os átomos presentes nas lamelas (forças intralamelares), o que causa uma mudança nos valores de propriedades desses compostos dependendo da direção cristalográfica considerada. A área de interações fracas entre as lamelas é denominada espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals que é representado pela Figura 5. Este fato possibilita que espécies como íons, átomos ou moléculas sejam inseridos neste espaço interlamelar, através de reações de intercalação [Arízaga, 2008].

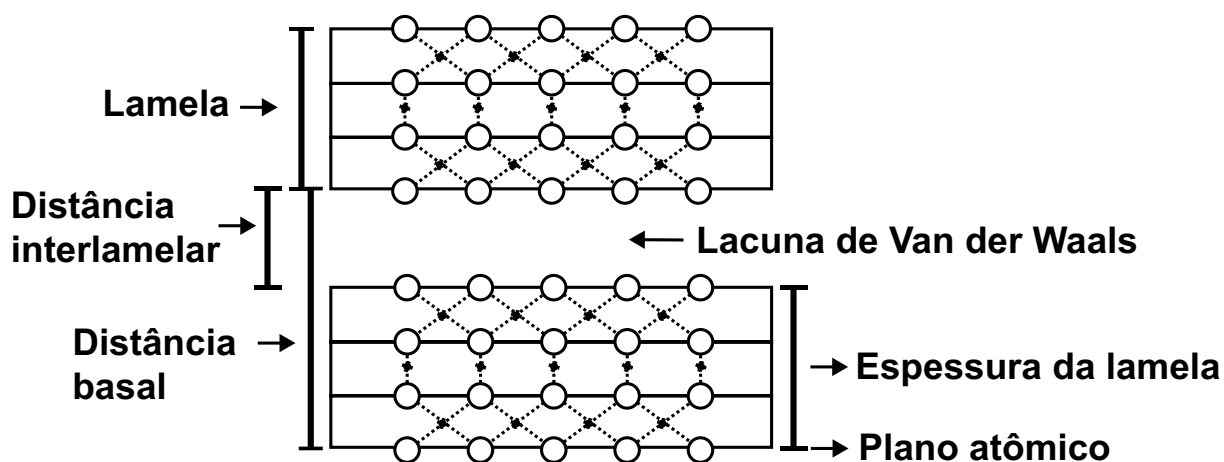


Figura 5. REPRESENTAÇÃO E NOMENCLATURA COMUMENTE UTILIZADA PARA OS COMPOSTOS LAMELARES. FONTE: [MARANGONI, 2009]

Um dos tipos de compostos lamelares mais estudado nos últimos anos é o de compostos baseados na estrutura da brucita [Wypych, 2005]. De acordo com antecedentes da literatura [Klein, 2007], dentro do conjunto dos compostos lamelares existe um grupo denominado hidróxidos minerais, ao qual pertence a brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), que é caracterizado pela presença de hidroxilas (OH^-) em sua superfície. Graças a este tipo de formação, uma característica desse grupo é sua estrutura lamelar, onde cada lamela é formada por duas camadas de grupos hidroxila paralelas ao plano basal e uma folha contendo íons Mg^{2+} entre as hidroxilas formando um arranjo hexagonal (hcp).

Nesse mineral, os cátions magnésio são centros de arranjos octaédricos (O_h) formados por hidroxilas em seus vértices, sendo que este cátion ocupa todas as regiões catiônicas na estrutura. Também se tem que considerar que cada hidroxila apresenta um eixo de simetria C_3 , devido ao fato de que cada oxigênio é rodeado por três íons Mg^{2+} equidistantes e ao redor do átomo de hidrogênio apresentam-se três hidroxilas antiparalelas [Frost, 1999], devido a este arranjo as lamelas parecem ser constituídas por octaedros unidos lateralmente por suas arestas, onde cada hidroxila apresenta uma carga formal $-1/3$, equilibrando desta forma a carga total do composto.

Levando em consideração que cada grupo OH^- é compartilhado por três cátions magnésio em octaedros próximos, pode ser verificado que esses grupamentos acabam por ser neutralizados, conforme representado na Figura 6. Devido a isto a brucita pode ser considerada neutra e suas lamelas unidas por ligações fracas [Klein, 2007].

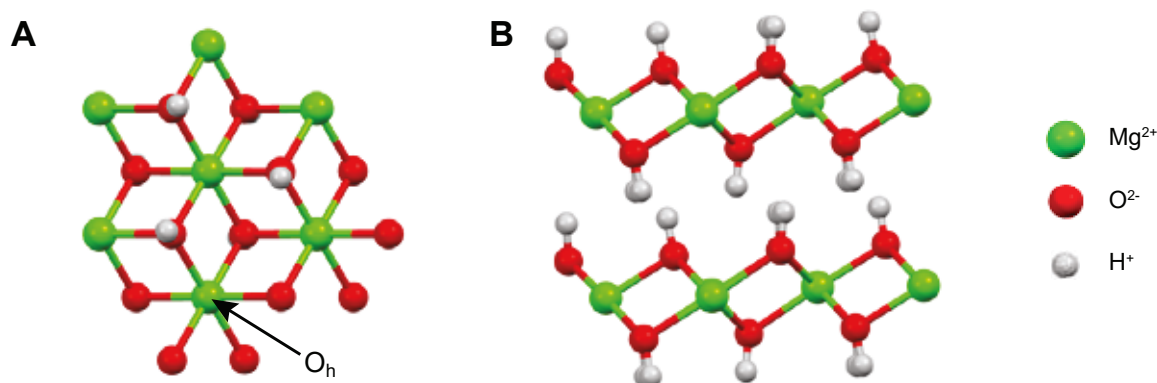


Figura 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CELA UNITÁRIA (A) E DA ESTRUTURA LAMELAR (B) DA BRUCITA. FONTE: [NAGAI, 2000]

Segundo a literatura [Marangoni, 2009], ao ocorrerem substituições isomórficas dos cátions Mg^{2+} por cátions metálicos M^{2+} ou M^{3+} a estrutura da brucita formam:

Hidroxissais Lamelares (HSL) – quando além da substituição por cátions M^{2+} também ocorre a intercalação de ânions devido a remoção de ânions hidroxila e

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) – quando a substituição do Mg^{2+} é feita por um cátion M^{3+} ocasionando um desequilíbrio eletrônico no cristal.

Particularmente, essas estruturas lamelares podem ser preparadas de forma relativamente fácil e com grande flexibilidade para alterações em suas estruturas, podendo, desta forma, serem utilizadas como suporte para uma ampla gama de sistemas ou processos fotocatalíticos a fim de superar muitos dos inconvenientes encontrados em fotocatalisadores (sob a forma de pó) já estudados há muito na literatura, além de poder maximizar a eficiência destes mesmos processos [Seftel, 2015].

3.4.1. Hidroxissais Lamelares

É conhecido que algumas estruturas lamelares que existem na natureza apresentam a lamela de brucita como constituinte, onde a mesma se liga a outras lamelas formadas por átomos de silício tetraedricamente coordenados em diferentes arranjos formando argilominerais [Klein, 2007], como exemplos têm-se o talco e as serpentinhas.

Os Hidroxissais Lamelares (HSL), são também conhecidos como sais básicos lamelares, sendo eles um tipo de material trocador de ânions formado por uma sequência alternada de lamelas de hidróxido tipo brucita modificado e ânions intercalados [Newman, 1999]. Como são derivados da brucita, que apresenta um cátion divalente (Mg^{2+}), os hidroxissais obrigatoriamente devem apresentar em sua estrutura cátions metálicos de mesma carga e com base neste fato é possível obter uma fórmula geral para um hidroxissal lamelar $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} nH_2O$, onde M corresponde a Mg, Ni, Zn, Cu, Co, entre outros e Am- corresponde a NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , entre outros.

Quando o ânion do hidroxissal é o NO_3^- denomina-se este composto de hidroxinitrato, sendo este, um excelente material para trocas aniônicas [Laget, 1997]. Neste tipo de composto ocorre a remoção dos sítios aniônicos do cristal que são ocupados especificamente por hidroxilas, levando à formação de vacâncias de carga necessitando-se a incorporação do ânion nitrato entre as lamelas de hidróxido para equilibrar o as cargas desbalanceadas das lamelas.

Dentro do contexto da fotocatalise, a relevância dos hidroxissais lamelares está relacionada com o seu uso como precursores de óxidos metálicos de alta pureza, *band gap* modelável com arranjos cristalinos dependentes da estrutura do HSL [Markov, 1986]. Desta forma, ZnO pode ser sintetizado em várias morfologias com elevada atividade fotocatalítica, a partir de processos de decomposição térmica destes HSLs [Sigoli, 1997] [Arizaga, 2007].

Como exemplo observa-se um trabalho publicado no ano de 2015 onde Ban e colaboradores [Ban, 2015] demonstraram a capacidade fotocatalítica do ZnO nanoparticulado sintetizado a partir da calcinação controlada do precipitado obtido através da reação entre nitrato de zinco hexahidratado e hidróxido de zinco, ou seja, através do hidroxinitrato de zinco dihidratado. Estas nanopartículas se mostraram capazes de degradar o corante verde de metila e rodamina-B na presença de radiação UV-C, apresentando melhor eficiência na degradação do primeiro corante modelo, comprovando a seletividade do material sintetizado.

3.4.2. Hidróxidos Duplos Lamelares

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são uma classe de compostos iônicos lamelares formados por lamelas de carga positiva, devido a substituição de parte dos cátions divalentes presentes na lamela por cátions trivalentes, e uma região interlamelar contendo ânions para compensar as cargas das lamelas juntamente com água de solvatação que encontra-se coordenada com os ânions, segundo exemplo mostrado na Figura 7. Nas lamelas, os metais ocupam centros de estruturas octaédricas onde os vértices são ocupados por íons hidroxila que se unem para formar folhas 2D infinitas, onde o eixo cristalográfico “c” é inexpressível devido à sua altura que se encontra em escala atômica quando comparado os eixos “a” e “b”.

Os HDLs se apresentam na literatura científica com cátions divalentes e trivalentes em diversas proporções molares em sua estrutura lamelar gerando a seguinte fórmula genérica $[\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2] [\text{A}^{n-}]_{x/n} z\text{H}_2\text{O}$ onde M^{2+} é o cátion metálico divalente, como exemplo, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , entre outros; M^{3+} é o cátion trivalente, como exemplo, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , entre outros; e A^{n-} é um ânion orgânico ou inorgânico [Li, 2005].

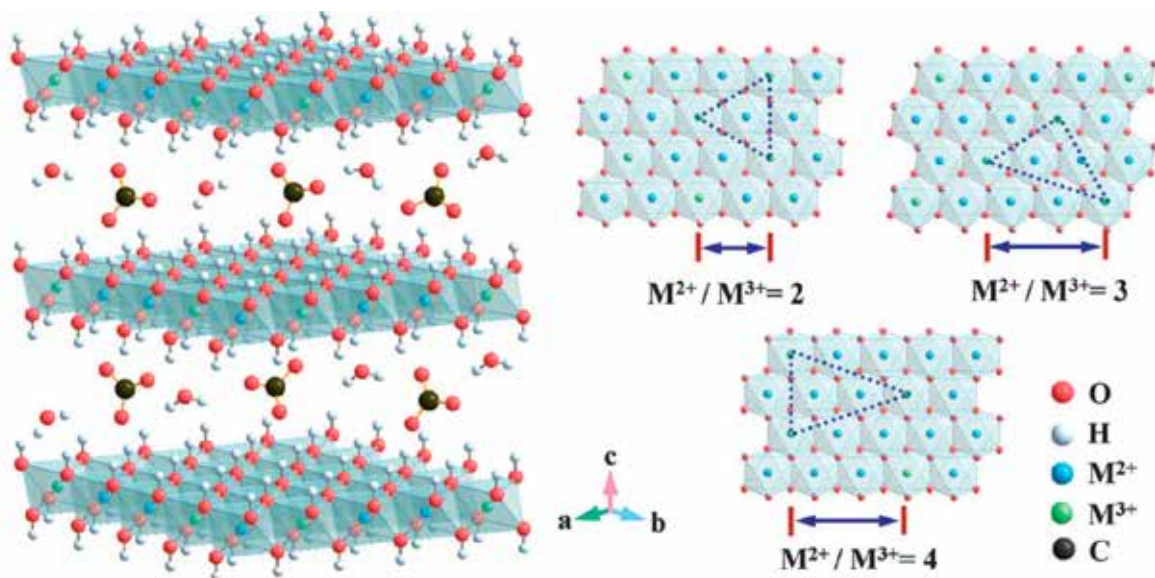


Figura 7. ESTRUTURA GENÉRICA DE UM HDL INTERCALADO COM CARBONATO (CO_3^{2-}) MOSTRANDO AS RELAÇÕES DAS DISTÂNCIAS COM A PROPORÇÃO ENTRE M^{2+} / M^{3+} . FONTE: [FAN, 2014]

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam muitas aplicações, dentre as que é possível destacar a fotocatalise heterogênea assistida por luz visível [Cho, 2009].

Em processos fotocatalíticos os HDLs podem servir de matriz adsorvente para a imobilização de fotocatalisadores ou como fonte de espécies solúveis para catálise homogênea [Paušová, 2015] [Wang, 2012] [Parida, 2012]. Entretanto, a sua utilização mais recente envolve o seu uso como precursor de heteroestruturas contendo óxidos metálicos, de elevada atividade fotocatalítica [Prince, 2015].

Em geral, estas estruturas lamelares podem ser preparadas de forma relativamente fácil e com grande flexibilidade para alteração da sua estrutura, o que pode favorecer o desenvolvimento de fotocatalisadores diferenciados que permitam superar muitos dos inconvenientes encontrados com o uso de fotocatalisadores tradicionais.

Segundo Shao e colaboradores [Shao, 2015], diversos grupos de pesquisa têm procurado compostos que substituam com eficácia semicondutores mais tradicionais, como o dióxido de titânio e óxido de zinco. Dentre essas novas substâncias encontram-se os hidróxidos duplos lamelares que tem atraído muita atenção nas áreas de meio ambiente e energia, principalmente no que abrange a degradação de poluentes em águas e a produção de energia a partir de radiação solar, relatando uma elevada atividade fotocatalítica desta estrutura preparada. Nestas condições, a eficiência de degradação de azul de metileno foi maior que a observada com o uso dos óxidos isolados, entretanto outras publicações acreditam que o que foi formado foi uma mistura entre TiO_2 e um hidroxissal lamelar de zinco [Intissar, 2004].

Entretanto existem outras estruturas lamelares que possuem baixa energia de *band gap*, entre elas encontra-se o dissulfeto de molibdênio.

3.4.3. Dissulfeto de molibdênio

O dissulfeto de molibdênio é um tipo de composto lamelar formado por ligações covalentes entre enxofre e molibdênio apresentando-se sob forma de três polítipos 1T, 2H e 3R que correspondem ao empilhamento das lamelas. Como descrito na literatura [Wypych, 1992][Wypych, 1997], os cristais de 2H-MoS₂ são formados pelo empilhamento de lamelas que são ligadas por interações de Van Der Waals, tendo este material uma distância interlamelar de aproximadamente 6,5 Å. Quando monocamadas de MoS₂ estão empilhadas este material apresenta um *band gap* indireto de 1,2 eV, já sob forma de monocamadas o *band gap* direto deste semiconductor aumenta para 1,8 eV, o que pode levar ao uso do MoS₂ como semiconductor para diversos fins [Radisavljevic, 2011].

Levando em consideração que o 2H-MoS₂ é um semiconductor, o par elétron lacuna gerado a partir da irradiação ou radiação eletromagnética em um comprimento de onda adequados poderá ser utilizado em sistemas de conversão de luz em energia elétrica por células solares ou converter a energia luminosa em energia química [Thurston, 1999]. Esta última opção pode ser utilizada para processos catalíticos em reações de fotólise da água ou fotodegradação de moléculas contaminantes de águas residuais, semelhantemente ao dióxido de titânio e óxido de zinco que são amplamente utilizados para este fim [Gouvêa, 2000]. Segundo Thurston e Wilcoxon [Thurston, 1999], é possível verificar através do efeito quântico após a diminuição do tamanho das partículas, que até a luz solar poderia ser utilizada para realizar o processo de oxidação em moléculas orgânicas.

De acordo com James e colaboradores [James, 2013], sulfeto de molibdênio não suportado sob forma de nanopartículas exibe atividade fotocatalítica na região de comprimento de onda da luz visível ($\lambda = 400$ nm), entretanto a inabilidade deste em se dispersarem água diminui a atividade fotocatalítica, devido à relativa dificuldade na transferência interfacial de cargas. Assim, processos fotocatalíticos poderão ser melhorados com o uso de suportes que permitam aumentar a dispersão em água.

Para a produção de cristais sub-nanométricos de MoS₂, Zong e colaboradores [Zong, 2014], descreveram a utilização do tetratiomolibdato de amônio para a produção *in situ* de H₂ através de sua fotorredução demonstrando uma alta eficiência em um sistema sensibilizado por corante orgânico. Esse trabalho sugere que este é um novo caminho para a concepção de um semiconductor de baixo custo para produção de hidrogênio molecular e consequentemente passível de ser aplicado em fotocatalise para degradação de espécies orgânicas.

3.4.4. Uso de combinações para melhorar performance fotocatalítica

Durante os últimos anos (2000-2017), uma variedade de estratégias para aumentar de forma significativa a eficiência fotocatalítica dos semicondutores utilizados em processos oxidativos avançados como por exemplo, modificação do design da superfície do semicondutor, dopagem e a combinação com metais e/ou outros semicondutores [Wang, 2014].

3.4.4.1. Utilização de semicondutores juntamente a outros materiais

É sabido que a principal dificuldade para obter a melhora da eficiência fotocatalítica de semicondutores puros é a rápida recombinação do par elétron-lacuna fotogerado via radiação UV e para resolver este problema, uma das estratégias mais estudadas segundo a literatura é a produção de nanocompósitos de semicondutores que servem para facilitar a migração do elétron dificultando a recombinação [Huang, 2009].

É interessante salientar que muitos materiais têm sido utilizados para este fim, por exemplo, óxido de níquel (NiO) [Belhadi, 2011], sulfeto de cádmio (CdS) [Nayak, 2008], óxido de índio (In_2O_3) [Wang, 2009] e recentemente óxidos pertencentes ao grupo dos espinélios [Sun, 2013].

3.4.4.2. Espinélios

Espinélios são óxidos mistos pertencentes ao grupo espacial $Fd3m$ (Cúbico de face centrada), com hábito octaédrico e com fórmula química AB_2O_4 , onde A e B representam cátions ocupando sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente, num total de 32 sítios octaédricos e 64 tetraédricos em sua cela unitária [Bragg, 1915]. Segundo Bragg, em seu trabalho, os espinélios podem ser encontrados em duas variedades polimórficas: Normal e inverso.

Os espinélios do tipo normal são aqueles em que o cátion A ocupa sítios tetraédricos e o cátion B ocupando sítios octaédricos, com fórmula química AB_2O_4 , como exemplo deste tipo tem-se o espinélio, mineral que dá nome ao grupo, MgAl_2O_4 que apresenta cátions Mg^{2+} ocupando sítios octaédricos e o cátion Al^{3+} os sítios tetraédricos.

Os espinélios do tipo invertido apresentam o cátion A no sítio octaédrico e o cátion B encontra-se distribuído entre os sítios tetraédricos e octaédricos gerando a fórmula química $(\text{AB})\text{BO}_4$, como exemplo deste tipo tem-se o $(\text{ZnTi})\text{ZnO}_4$ titanato de zinco, onde o Zn^{2+} ocupa tanto o sítio octaédrico, quanto o tetraédrico e o Ti^{4+} ocupando exclusivamente o sítio octaédrico.

3.4.4.3. Utilização de sequestrantes de elétrons

A utilização de sequestrantes de elétrons em processos fotocatalíticos tem tido grande apelo dentro da comunidade científica quando se trata da melhora de performance deste tipo de processo.

O sequestrante de elétrons, também denominado de aceptor de elétrons, é um ácido de Lewis [Lewis, 1938] que impede a recombinação do par elétron lacuna, para obter este efeito tem-se utilizado inúmeras técnicas, desde a dopagem de semicondutores com grupos com maior potencial de redução evitando a recombinação [Khataee, 2015], bem como a adição de compostos solúveis contendo o ânion sulfato (SO_4^{2-}) com excelentes resultados na degradação de poluentes orgânicos [Gouvêa, 2000] [Syoufian, 2007] [Rao, 2009]. Entretanto, segundo Soucek e Kennedy (2005) [Soucek, 2005] o ânion sulfato, quando em solução aquosa se torna altamente tóxico para a fauna aquática em concentrações superiores a 512 mg.L^{-1} , o que impossibilita a utilização deste tipo de sequestrante. Visto que o ânion SO_4^{2-} se torna tóxico quando solubilizado, se faz necessário que este ânion esteja fixo na superfície de um material secundário à fotocatalise heterogênea impedindo sua lixiviação, porém não existem estudos referentes a este tipo de material.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS

4.1.1. Misturas Mecanoquímicas

Visto que o TiO_2 e o ZnO apresentam excelentes capacidades fotocatalíticas, foram realizadas misturas com estes semicondutores com uma proporção mássica 1:1 de TiO_2 : ZnO obedecendo um planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata utilizando 3,0 g de ZnO (Merrk 99% (As, Cd, Fe e Pb como impurezas)) e 3,0 g de TiO_2 (Degusa P25), apresentado na Tabela 1, utilizando como variáveis o tempo de moagem e a presença de MgO . Esta moagem foi realizada em moinho planetário de zircônio utilizando uma mistura com massas iguais de ZnO e TiO_2 que também foram utilizados em estudos preliminares de fotodegradação.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2^2 para estudar o efeito do tempo de moagem e da quantidade de MgO na atividade fotocatalítica de misturas TiO_2/ZnO

	-	0	+
Tempo	60 min	90 min	120 min
MgO	0,00%	1,25%	2,50%

#	Condição	Tempo	MgO
1	0,00% - 60 min	-	-
2	0,00% - 120 min	+	-
3	2,50% - 60 min	-	+
4	2,50% - 120 min	+	+
5	1,25% - 90 min	0	0
6	1,25% - 90 min	0	0
7	1,25% - 90 min	0	0

4.1.2. Síntese dos Zn/Fe-CO_3 HDL

Esta síntese foi realizada conforme métodos descritos por Parida e colaboradores [Parida, 2012] e Lu e colaboradores [Lu, 2015]. Na primeira síntese os hidróxidos de Zn e Fe foram co-precipitados a partir de uma mistura dos respectivos nitratos, na razão molar de 3 mols de Zn^{2+} para cada mol de Fe^{3+} , sob fluxo de nitrogênio em pH constante no valor de 10,00. Na segunda síntese os hidróxidos foram co-precipitados a partir de uma mistura dos respectivos sulfatos, utilizando-se razão molar de 2 mols de Zn^{2+} para cada mol de Fe^{3+} , sem fluxo de nitrogênio em pH constante no valor de 7,00 (HDL-7) e 8,00 (HDL-8).

Ambos HDLs foram calcinados a 400 °C por quatro horas, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, sendo denominados de C-HDL-7 e C-HDL-8.

4.1.3. Síntese do dissulfeto de molibdênio (MoS_2)

4.1.3.1. Hidroxiacetato de zinco (HAZ)

HAZ foi sintetizado pelo método de precipitação direta, utilizando-se hidróxido de sódio como base. Nesta síntese foram utilizados 10 g de acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em 200 mL de água destilada e 4 g de hidróxido de sódio dissolvidos em 250 mL de água destilada. A adição de hidróxido de sódio à solução de acetato de zinco foi realizada até pH final 6,85. O sólido formado nesta reação foi lavado por centrifugação três vezes e seco por 48 horas a 60 °C em estufa a vácuo.

4.1.3.2. Síntese do tetratiomolibdato de amônio

O tetratiomolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) foi sintetizado de forma similar ao artigo de Mc Donald e colaboradores [McDonald, 1983]. 5,00 g de molibdato de sódio (Na_2MoO_4) foram dissolvidos em uma mistura de 30 mL de hidróxido de amônio 30% e 10 mL de água. Nesta solução foi borbulhado sulfeto de hidrogênio, gerado a partir da reação entre sulfeto de ferro e ácido clorídrico, o que provocou o surgimento de coloração vermelha, característica do tetratiomolibdato de amônio. Após redução da temperatura até aproximadamente 0 °C, os cristais foram separados por filtração e lavados com álcool isopropílico e éter dietílico.

4.1.3.3. Síntese do HAZ- MoS_4

Para a síntese do hidroxitetratiomolibdato de zinco foi feita a substituição do ânion acetato pelo ânion tetratiomolibdato, esta substituição foi feita através de agitação constante de 10,00 g de hidroxiacetato de zinco em uma solução contendo 4,24 g de tetratiomolibdato de amônio. Este sistema ficou em agitação por 48 horas para garantir a intercalação do ânion tetratiomolibdato entre as lamelas do HSL de zinco. Esta quantidade de tetratiomolibdato de amônio corresponde a um excesso de 10%, para garantir a substituição de todo o acetato pelo ânion tetratiomolibdato.

4.1.3.4. Síntese do ZnS-MoS_2

O ZnS-MoS_2 foi obtido submetendo-se 450 mg de hidroxitetratiomolibdato de zinco a uma atmosfera redutora (mistura de 95% argônio e 5% gás hidrogênio com vazão de 30 mL.min⁻¹) a uma temperatura de 580 °C durante 90 minutos, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 50 °C.min⁻¹. A temperatura foi definida em função de

resultados prévios obtidos pela análise de TPR (Temperatura Programada de Redução) do hidroxitetraiomolbdato de zinco.

4.1.4. Síntese do Hidroxinitrato de zinco (HNZ)

O HNZ foi obtido a partir do método de precipitação de hidróxidos, onde foi preparado 300 mL de uma solução $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (VETEC 99%). Esta solução foi submetida a agitação magnética e a ela foi adicionado, por gotejamento, uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) (VETEC 99%) até um pH igual a 6,82 sendo então interrompido o gotejamento e o sólido formado a partir da precipitação ficou sob agitação por um período de 12 horas, após esse período o sólido foi lavado por centrifugação utilizando água destilada por cinco vezes e seco em estufa a 60°C por 48 horas [Arizaga, 2007].

4.1.5. Síntese do Zn_2TiO_4

Com o objetivo de sintetizar um composto híbrido entre titânio e zinco foi decidido fabricar o titanato de zinco em configuração de espinélio invertido (Zn_2TiO_4), visto que o grupo dos espinélios apresentam, geralmente, baixos valores de *band gap*. Para esta síntese utilizou-se 20 mmol de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (VETEC 99%), 10 mmol de oxissulfato de titânio IV ($\text{TiOSO}_4 \geq 29\% \text{ Ti}$ (como TiO_2)) (Sigma-Aldrich) e 30 mL de ácido nítrico (HNO_3) (VETEC 65%), a mistura foi agitada com o auxílio de um agitador magnético com a finalidade de solubilizar o TiO^{2+} (titanila) e Zn^{2+} . Após uma hora de agitação foi adicionada a esta solução, por gotejamento, uma solução $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) até que o pH resultante fosse igual a 7,0. Depois de alcançado este valor de pH a solução continuou sob agitação por 24 horas. O sólido resultante foi lavado por centrifugação (5 min, 4500 RPM) com água destilada por cinco vezes sendo posteriormente seco à 60°C por 48 horas, resultando uma massa final de 4,63 g. Após o processo de secagem o material foi separado em 5 alíquotas iguais, sendo que quatro destas foram submetidas a um processo de calcinação ($500, 600, 700$ e 950°C) sendo todos posteriormente caracterizados por DRX, IV e MEV.

4.1.6. Síntese do ZnO E DO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$

Com o objetivo de modificar a eficiência do óxido de zinco frente a degradação de grupos cromóforos, visto que o mesmo se mostra muito eficiente na degradação de grupos aromáticos, foi sintetizada uma mistura de ZnO e titanato de zinco através de uma reação, em meio aquoso, do hidroxinitrato de zinco ($\text{HNZ} - \text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com oxissulfato de titânio (TiOSO_4 , 71%, Aldrich Chemical Co. USA).

Inicialmente, o HNZ foi sintetizado pela adição lenta de solução aquosa 0,5 mol.L⁻¹ de NaOH (VETEC 99%) em cinco recipientes contendo 300 mL de uma solução 0,11 mol.L⁻¹ de Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (VETEC, 99%), até a mistura alcançar pH 6,82. Estas misturas foram agitadas magneticamente por um período de 24 horas gerando o HNZ, posteriormente a quatro dos cinco recipientes foram adicionados 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g e 1,00 g de TiOSO₄, respectivamente, com agitação por um período adicional de 24 horas. Os sólidos resultantes desta reação foram separados por centrifugação, lavado repetidamente com água destilada, seco por 24 horas e submetido a calcinação por um período de 6 horas a temperatura de 700 °C, objetivando a formação do oxissulfato de zinco, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ a fim de fazer com que o zinco e o titânio presentes no sólido possam se recombinar sob a forma de um óxido misto de acordo com os dados obtidos pelas curvas de análise térmica.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A análise morfológica dos compostos sintetizados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sua composição química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) com mapeamento. As micrografias de MEV foram adquiridas por um microscópio eletrônico FEI Quanta 450 FEG com software AZ Tech equipado com analisador espectroscópico de energia dispersiva por raios X utilizando um detector SDD, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram depositadas em fita de cobre (Cu) dupla-face e metalizadas com ouro para MEV e carbono para EDS.

Objetivando uma melhor visualização da morfologia de partículas nanométricas e resolução da estrutura cristalina dos materiais utilizados na fotocatalise, foram feitas micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (SAED), respectivamente. Estas micrografias foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX-II, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, com potência de feixe de 120 kV com ampliações entre 8000 e 60000 vezes, sendo os raios dos spots das micrografias SAED calculados com o auxílio do software ImageJ a partir de um padrão de difração de ouro policristalino (Figura 8). A amostra foi dispersa em etanol com o auxílio de banho de ultrassom e depositada em uma grade de cobre com abertura de 200 mesh revestido com filme de formvar fornecido por Koch Electron Microscopy LTDA.

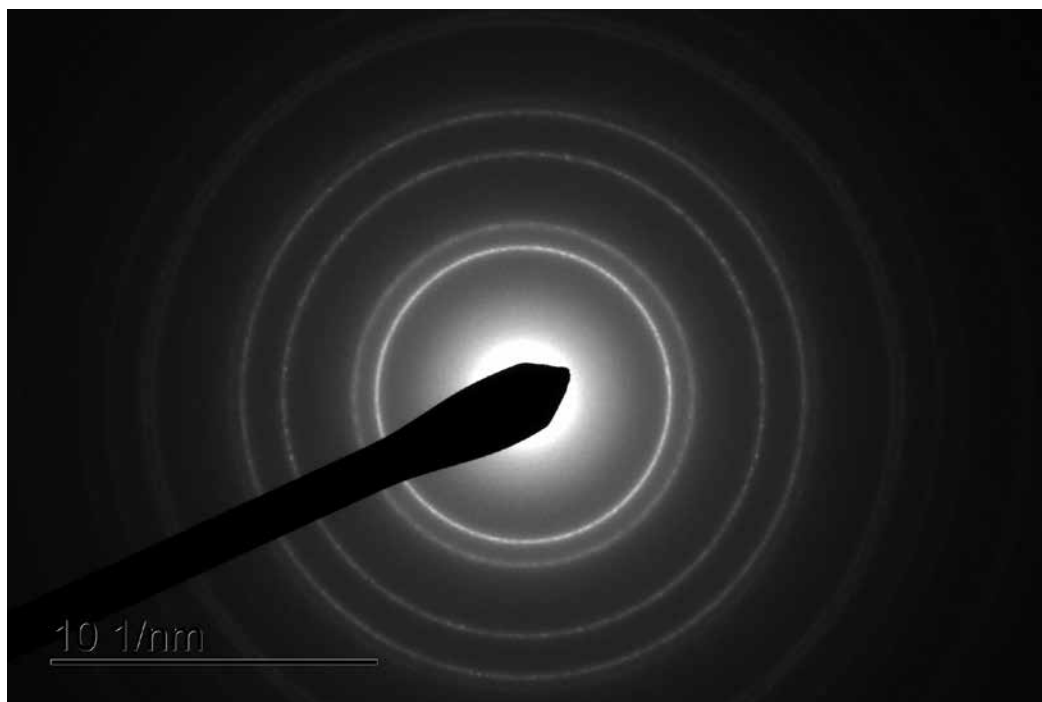


Figura 8. PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO OURO COM POTÊNCIA DE FEIXE DE 120 KV.

Com o propósito de resolver as estruturas cristalinas dos materiais, bem como seus planos cristalográficos, foram realizadas análises de difração de raios X dos materiais sob forma de pó depositados em porta amostra de alumínio, foi utilizado para esta análise um difratômetro Shimadzu XRD-7000, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, com uma varredura de 2 graus por minuto e passo de 0.02 graus em um intervalo de 3–70° (2θ). A radiação foi proveniente de um cátodo de cobre ($K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), sendo aplicado a ele uma corrente de 20 mA e uma voltagem de 40 kV.

Análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV) foram realizadas no modo de transmissão por acumulação de 32 escaneamentos no intervalo entre 4000-400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , com o objetivo de verificar a formação do oxissulfato de zinco e o grupo pontual do ânion nitrato intercalado entre as lamelas de hidróxido de zinco, utilizando um espectroscópio modelo MB100 da Bomem Michelson, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. As amostras foram preparadas com KBr prensados sob a forma de pastilhas com pressão de 6.5 toneladas.

Os espectros eletrônicos de refletância difusa na região do ultravioleta visível foram obtidos com o intuito de verificar o *band gap* óptico dos materiais através de análises utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu UV-2401PC) com um acessório de integração de esfera (240-52454-01), pertencente ao LABPAM da Universidade Federal do Paraná, sendo a amostra analisada no modo de refletância na região entre 240 e 800 nm, após ser comprimido cuidadosamente na célula do espectrofotômetro.

A refletância obtida foi convertida em sua derivada utilizando a função de Kubelka-Munk ($F(R)=(1 - R)^2/2R$) [Zhao, 2004], e o comprimento de onda foi convertido em energia (E_g) calculada de acordo com a equação 6:

$$E_g = 1239,7/\lambda \quad (\text{eq. 6})$$

Onde:

E_g é a energia que separa os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) do sistema cristalino do semicondutor em elétron-Volt (eV) e

λ é o comprimento de onda em nanometro (nm).

A equação 6 foi obtida através da equação de energia de fótons de Albert Einstein (eq. 7) juntamente com a equação de velocidade de ondas eletromagnéticas (eq. 8) gerando a equação 9 que após a aplicação dos números das constantes e a multiplicação por 1.10^9 para converter metros para nanômetros originou-se a equação 6:

$$E = hf \quad (\text{eq. 7})$$

$$c = \lambda.f \quad (\text{eq. 8})$$

$$E = hc/\lambda \quad (\text{eq. 9})$$

Onde:

E é a energia do fóton;

h é a constante de Planck $4,14.10^{-15}$ eV.s;

f é a frequência da onda eletromagnética em s^{-1} e

c é a velocidade da luz no vácuo 3.10^8 m.s⁻¹.

A energia de *band gap* do material foi determinada pela extrapolação de uma região linear do eixo das abscissas do gráfico $(F(R))^{0.5}$ versus E_g , onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk conforme trabalho de Zhao e colaboradores [Zhao, 2004].

Com o objetivo de distinguir as fases presentes nos materiais formados por nanocompósitos utilizou-se a técnica de Espectroscopia Raman, onde seus espectros foram obtidos utilizando um microscópio confocal Raman Witec alpha 300R, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, com um tempo de integração de 5,10 segundos, 20 acumulações, resolução de 3 cm^{-1} em um intervalo entre $50\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ e radiação de 532 nm utilizando um laser de diodo de alta potência como a fonte de excitação. A amostra foi moída em um gral de ágata e depositada sobre uma placa de vidro onde seria incidido o feixe monocromático.

As medidas de análise térmica simultâneas (análise termogravimétrica - TGA, calorimetria diferencial de varredura - DSC e diferencial termogravimétrico - DTG) foram utilizadas para determinar a temperatura ideal para a degradação térmica dos precursores e foram realizadas em um analisador Netzsch STA 449 F3 Jupiter,

pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, utilizando cadinhos de alumina. As medições foram feitas em fluxo de ar sintético ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) como rampa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em um intervalo de temperatura entre 25 a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

A análise de temperatura programada de redução (TPR) foi utilizada para verificar a temperatura necessária para que houvesse a redução do Mo^{6+} para Mo^{4+} , esta análise foi realizada em um equipamento com automação (Figura 9) composto por um forno tubular e um reator de quartzo acoplado a um termopar tipo K (Figura 9A) conectado a um detector de condutividade térmica (Figura 9C) ligado a um módulo de registro de dados (Figura 9B) com software para interpretação dos mesmos pertencente ao Laboratório de Combustíveis do Instituto de Química da UFRGS. Para o controle do fluxo de gás foi utilizado um controlador de fluxo de gás da Bronkhorst (Figura 9D e 9E) em um fluxo de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de uma mistura 95% de Argônio e 5% de H_2 . A Faixa de temperatura utilizada no forno tubular foi de 25 – $725 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

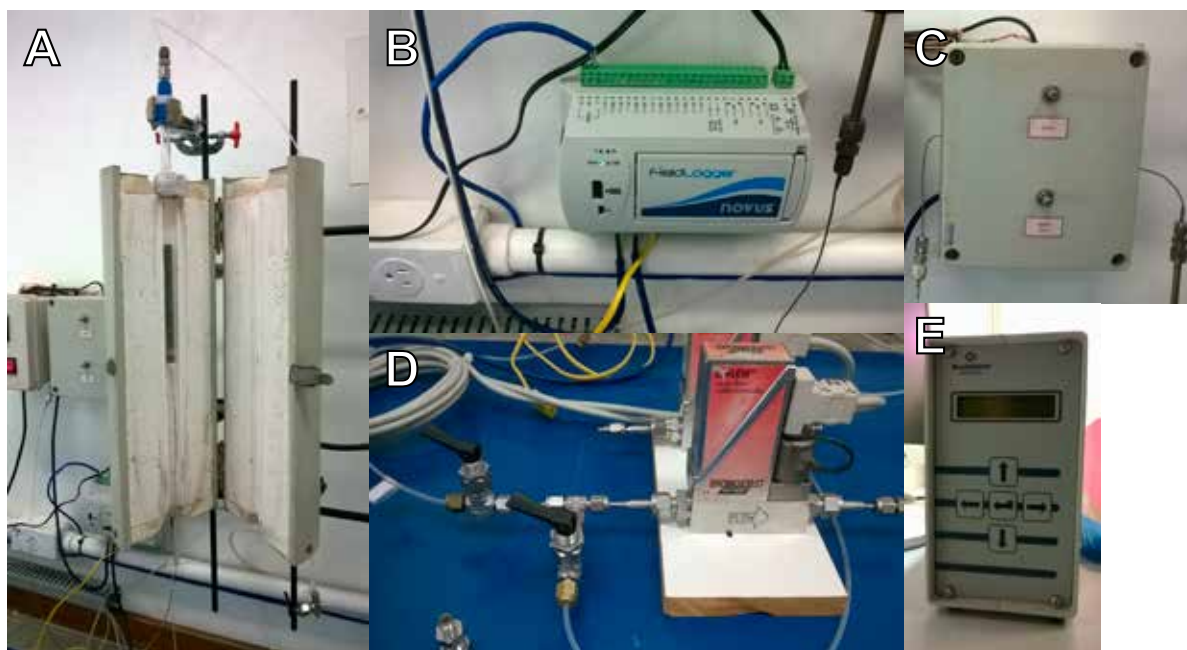


Figura 9. SISTEMA PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE REDUÇÃO.

4.3. ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE

Os estudos de degradação fotocatalítica foram realizados em um reator fotoquímico de bancada de 300 mL de capacidade, equipado com agitação magnética e refrigeração por camisa de água ($25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$). A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, sem o vidro protetor original, inserida na solução em um bulbo de vidro Pyrex para obter somente as radiações UV-A e UV-B de acordo com o esquema da Figura 10.

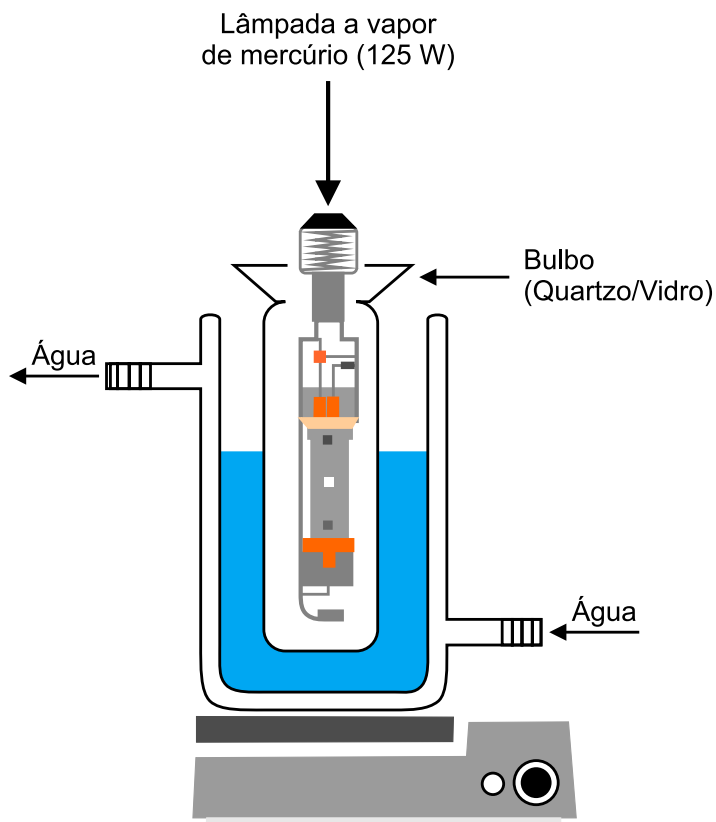


Figura 10. REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA

Os ensaios foram realizados com 200 mL de solução aquosa de um corante modelo (Figura 11) (preto reativo 5, $C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$, CI 20505, Aldrich Chemical Co. USA, 55% de pureza), em concentração de 20 mg.L^{-1} , sendo este corante escolhido devido a sua complexidade e estabilidade frente a métodos convencionais de oxidação e 50 mg de semicondutor.

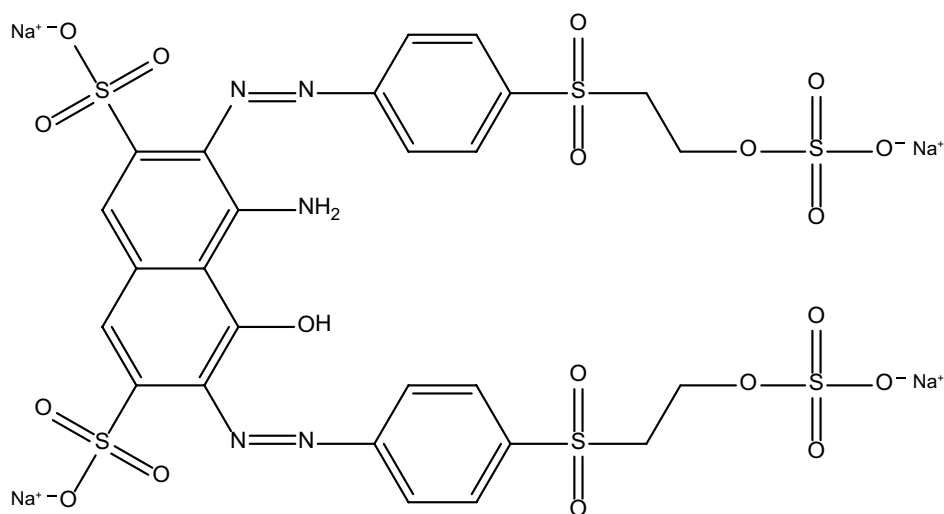


Figura 11. FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA DO CORANTE TÊXTIL PRETO REATIVO 5.

A porcentagem de degradação do corante RB5 foi feito através da equação 10 e o modelo cinético admitido para o processo fotocatalítico foi o modelo de pseudo-primeira ordem através do coeficiente angular de uma curva linear interpolada em um gráfico $-\ln(A/A_0)$ em função do tempo (eq. 10) onde:

$$-\ln(A/A_0) = kt \quad (\text{eq. 10})$$

- A é a área espectral integrada em um tempo t;
- A₀ é a área espectral integrada no tempo 0 minuto;
- k é o coeficiente angular da reta e
- t é o tempo em minutos.

também foi medida a porcentagem de degradação do corante através da equação 11.

$$\text{Degradação} = \left(1 - \frac{A}{A_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{eq. 11})$$

O mecanismo fotocatalítico foi verificado através de cinéticas fotocatalíticas utilizando t-Butanol, sequestrante de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), em uma concentração de 10 mmol.L⁻¹ e outra com o uso oxalato de sódio, sequestrante de lacunas fotogeradas (h^+), em uma concentração de 6 mmol.L⁻¹. As cinéticas foram realizadas juntamente com uma solução controle (RB5 - 20 mg.L⁻¹) sem a presença de sequestrantes [Chen, 2014].

A degradação do corante, em todos os experimentos, foi avaliada através de alíquotas recolhidas durante o intervalo de tempo da reação onde ocorreu uma etapa em fase escura (etapa de adsorção) e uma etapa com radiação (etapa de fotodegradação), as alíquotas retiradas durante a etapa de fotodegradação foram mensuradas por espectrofotometria UV-Vis, utilizando-se espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESTUDOS PRELIMINARES

Inicialmente, a degradação fotocatalítica do corante modelo foi avaliada na presença de dióxido de titânio P25 da Degussa, sendo utilizado como referência em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes de relevância [Nakata, 2012]. Estudos adicionais foram realizados na presença de ZnO comercial, em razão dos compostos lamelares propostos neste estudo permitirem a obtenção deste óxido semiconductor.

A sequência de espectros apresentada nas Figura 12 e 13, mostra que ambos fotocatalisadores permitem uma eficiente degradação do corante modelo, o que leva à completa remoção do sinal associado ao grupo cromóforo e às espécies de caráter aromático. Após 60 min de tratamento se observa a permanência de um sinal de menor intensidade na região compreendida entre 200 e 300 nm, provavelmente em função da geração de ácidos carboxílicos que acumulam no final do processo [Lachheb, 2002] [Aguedach, 2005].

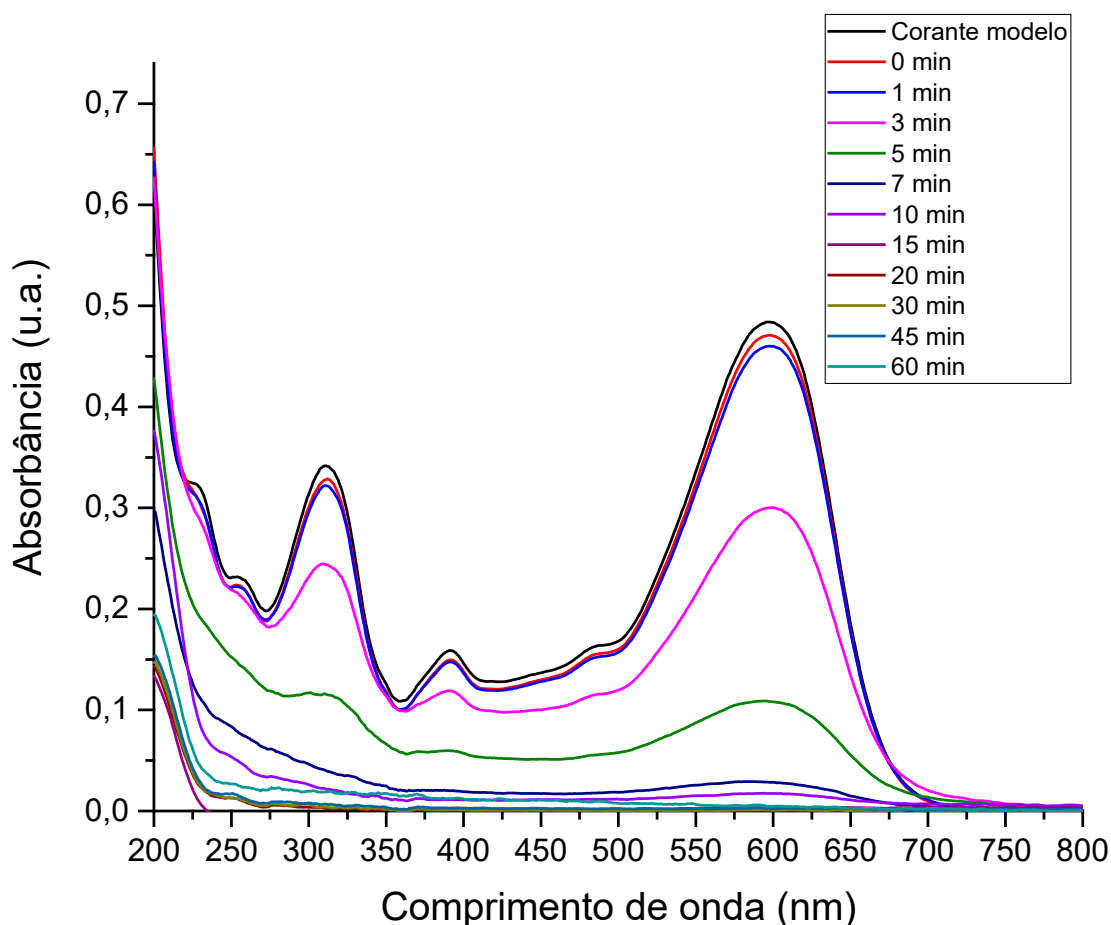


Figura 12. MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO UV-VIS DO CORANTE MODELO DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM TiO_2 .

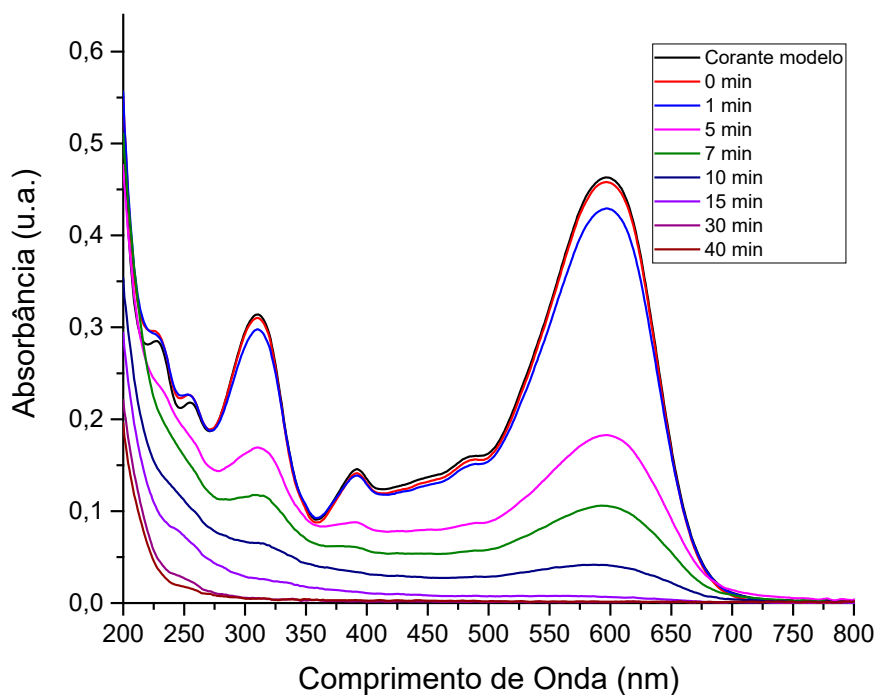


Figura 13. MODIFICAÇÃO DO ESPECTRO UV-VIS DO CORANTE MODELO DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO.

Tal como demonstrado pelo gráfico apresentado na Figura 14, o processo de degradação fotocatalítica mediado por TiO_2 segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, com constante de velocidade de $0,189 \text{ min}^{-1}$ para o processo de degradação fotocatalítica do corante ($R^2=0,94$), este último associado à redução da área espectral integrada entre 200 e 800 nm.

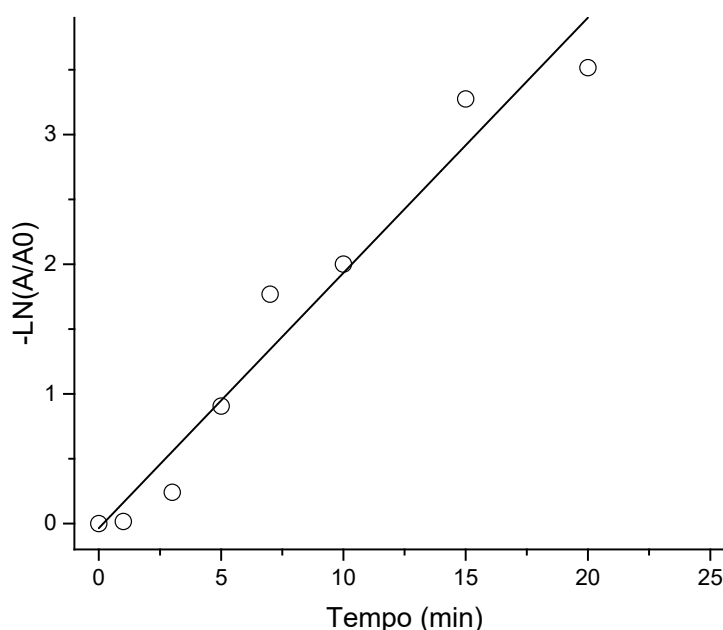


Figura 14. GRÁFICO DE CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5 POR FOTOCATÁLISE NA PRESENÇA DE TiO_2 . (CONDIÇÕES: 50 mg DE SEMICONDUTOR, pH 7,02 E 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L⁻¹ DO CORANTE MODELO).

Nos processos fotocatalíticos mediados por ZnO também foi observado um melhor ajuste para cinéticas de pseudo-primeira ordem, com constantes de velocidade de $0,122 \text{ min}^{-1}$ para o processo de degradação fotocatalítica do corante.

Em função de alguns estudos sugerirem a existência de um efeito sinérgico na associação TiO_2/ZnO [Houšková, 2008], em decorrência de favorecimento do processo de separação de cargas, da preservação das lacunas (h^+) e do favorecimento da formação de radical hidroxila [Liu, 2010], estudos de degradação do corante modelo foram realizados com misturas físicas de ambos fotocatalisadores. Entretanto, os valores da constante cinética observada nos processos de descoloração, degradação de formas aromáticas e de degradação fotocatalítica do corante não evidenciam nenhuma melhora introduzida no processo com o uso de misturas em diversas proporções. Desta forma, observa-se que o valor das constantes se modifica praticamente da mesma forma em que se mudam as proporções dos fotocatalisadores.

Em razão do efeito sinérgico envolver a transição dos elétrons para a banda de valência do TiO_2 e o acúmulo de lacunas na banda de valência do ZnO [Liu, 2010], estima-se que um significativo efeito deva se manifestar em sistemas compósitos, caracterizados por uma íntima interação entre as partes.

Com o objetivo de verificar o efeito sinérgico proporcionado por uma mistura mais íntima de TiO_2 e ZnO, foi realizada uma mistura mecanoquímica destes óxidos na proporção 1:1 (m/m), utilizando-se um moinho planetário de zircônio e tempos de moagem de até 120 min. A caracterização por difração de raios X não evidenciou o surgimento de um sinal diferente, nem o deslocamento dos picos referentes a ZnO e TiO_2 , o que elimina a possibilidade de formação de novas espécies. Por outro lado, a diminuição da intensidade de sinal sugere a formação de materiais com baixa cristalinidade, o que justifica a baixa eficiência de degradação observada nos estudos envolvendo o substrato modelo.

5.2. ESTUDOS ENVOLVENDO HDL CONTENDO Zn E Fe

Após observar a inexistência de sinergia entre ZnO e TiO_2 , foi feita uma tentativa de síntese de hidróxidos duplos lamelares contendo Fe^{3+} e Zn^{2+} , na proporção molar de 2 mols de Zn^{2+} e 1 mol de Fe^{3+} utilizando os procedimentos descritos por Parida e colaboradores [Parida, 2012]. Apesar de ter-se utilizado os mesmos sais precursores (nitratos) e as mesmas razões molares relatadas no artigo de referência, os estudos de caracterização por difração de raios X (Figura 15) mostraram a formação de um sólido amorfo e portanto, de difícil identificação.

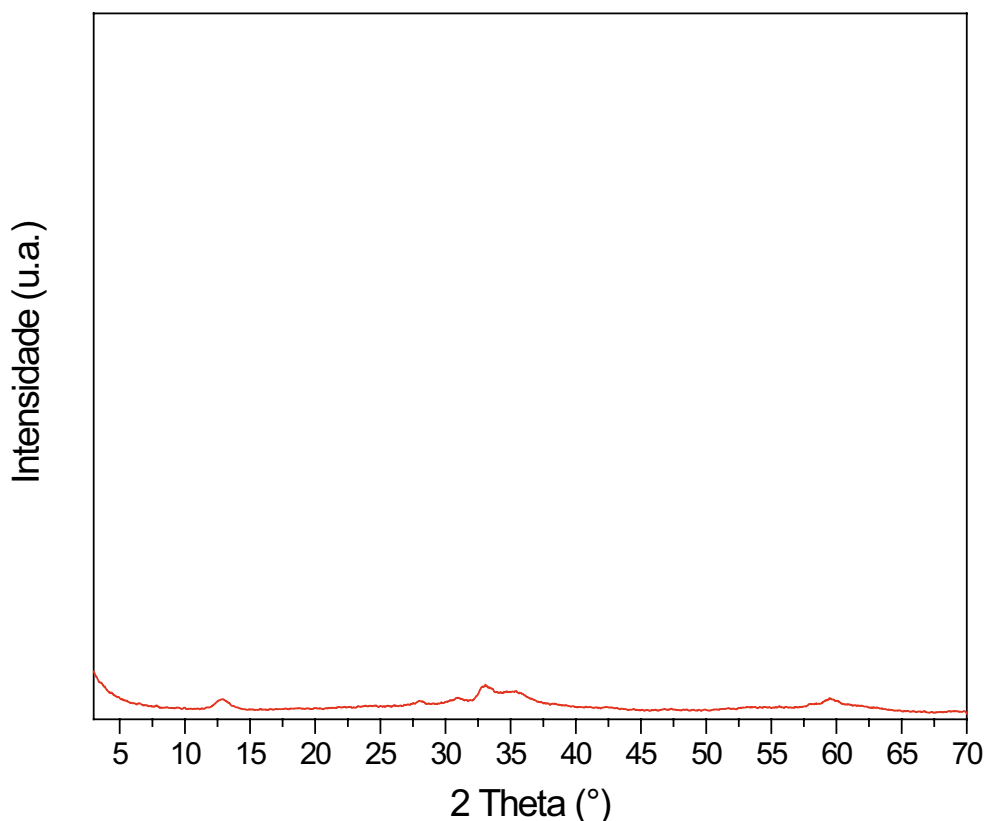


Figura 15. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO COMPOSTO SINTETIZADO A PARTIR DOS RESPECTIVOS NITRATOS.

Em função deste resultado preliminar o método de síntese foi modificado, seguindo-se as recomendações de Lu e colaboradores [Lu, 2015]. A síntese foi realizada a partir dos respectivos nitratos, realizando-se a co-precipitação em pH 7,00 (HDL-7) e 8,00 (HDL-8).

O material sintetizado em pH 7,00 (LDH-7) apresentou cristalinidade superior ao material anterior, porém, um perfil de difração que não corresponde ao hidróxido duplo lamelar esperado. A caracterização por DRX (Figura 16) permitiu identificar a presença de hidroxicarbonato de zinco, com picos de difração com valores de d iguais a 6,78 Å, 3,72 Å e 2,71 Å, e hematita, com picos de difração com valores de d iguais a 3,71 Å e 2,87 Å. Também foi possível verificar a presença de contaminantes que sugerem a formação de um composto pouco cristalino.

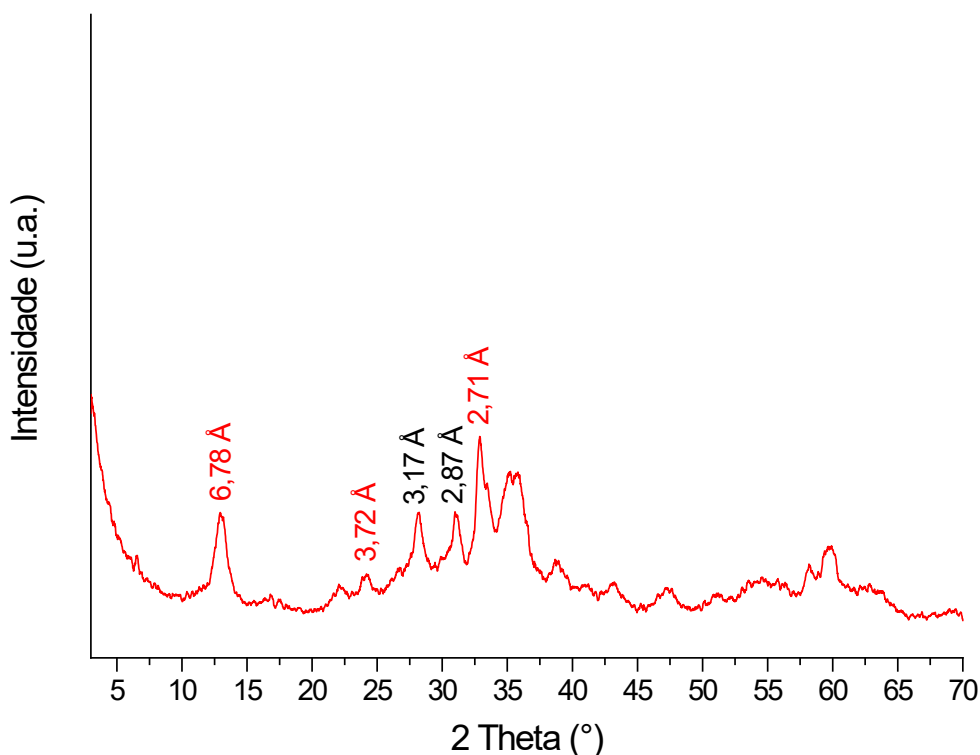


Figura 16. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HDL-7.

O material obtido na síntese realizada em pH 8 (HDL-8) mostrou um perfil de DRX similar ao observado em pH 7, correspondendo a um material essencialmente amorfo e não ao HDL esperado. A atividade fotocatalítica destes materiais foram avaliadas frente ao corante modelo, não se observando nenhuma degradação de relevância (resultados não apresentados).

Visto que nenhuma das tentativas de sintetizar um HDL foi bem-sucedida, os materiais foram calcinados sendo denominados C-HDL-7 e C-HDL-8.

O C-HDL-7 apresenta-se como uma mistura de óxido de zinco (carta cristalográfica JCPDS #05-0664), apresentando picos de difração com valores de d iguais a 2,82 Å, 2,61 Å, 2,48 Å, 1,91 Å, 1,62 Å, 1,48 Å e 1,38 Å, e magnetita (Fe_3O_4 - JCPDS #19-0629), apresentando picos de difração com valores de d iguais a 2,99 Å, 2,11 Å, 1,72 Å e 1,40 Å, conforme Figura 17.

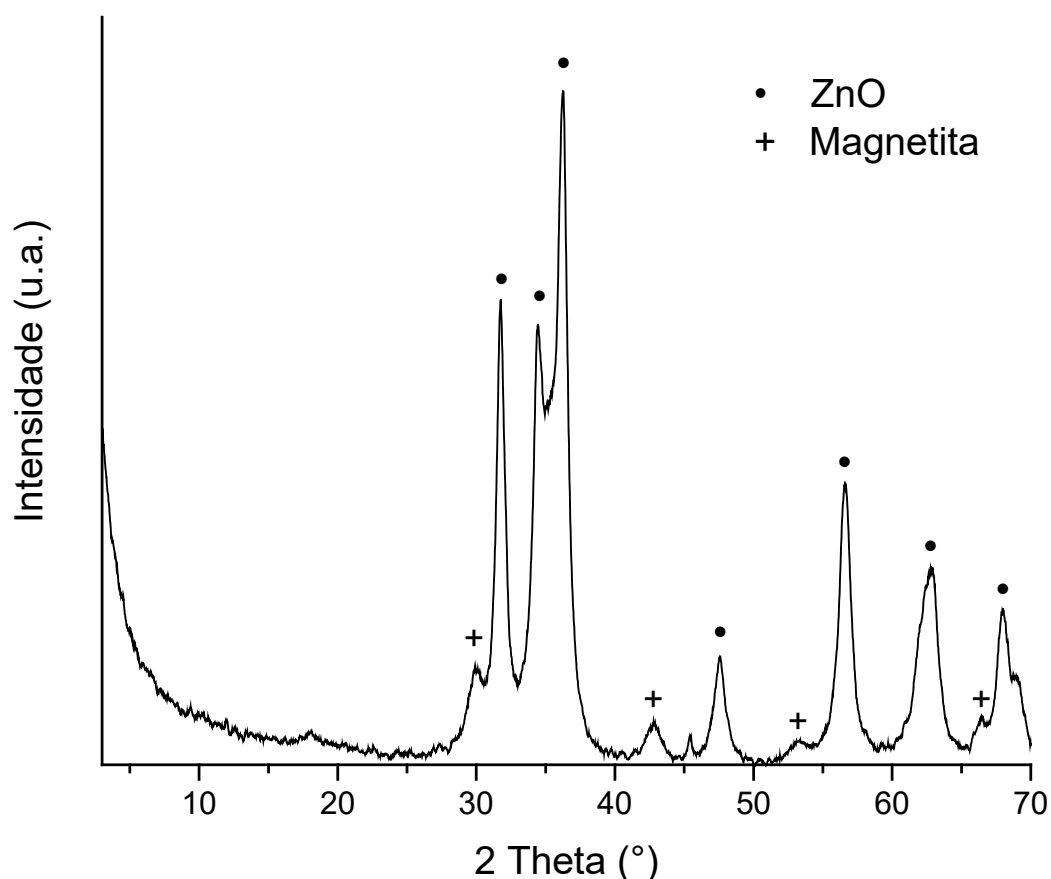


Figura 17. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO C-HDL-7.

Utilizando-se o C-HDL-7 foram feitos estudos fotocatalíticos, com resultados apresentados na Figura 18. A sequência de espectros associados ao processo aplicado na ausência de luz indica elevada capacidade de adsorção do material, enquanto que os resultados obtidos na presença de radiação UV-A (fotocatálise) sugerem atividade fotocatalítica reduzida, incapaz de degradar estruturas aromáticas que absorvem na região ultravioleta.

Através do estudo cinético do processo de fotodegradação do corante Preto Reativo 5 foi possível obter constantes cinéticas muito inferiores às observadas para ZnO e TiO_2 , o que confirma a baixa atividade fotocatalítica do material sintetizado com uma constante cinética de $0,007 \text{ min}^{-1}$ e uma redução de 33,6% da área espectral (Figura 18).

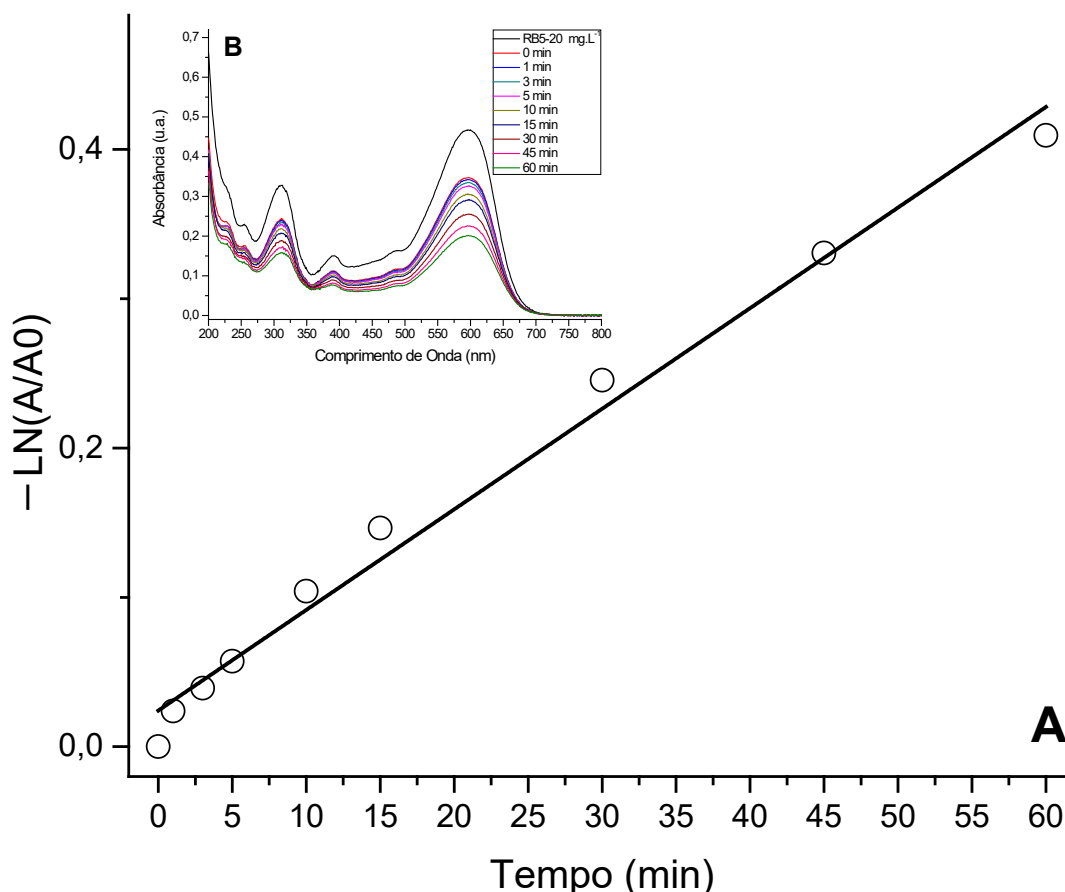


Figura 18. (A) CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO UTILIZANDO O C-HDL-7 E (B) ESPECTRO VIBRACIONAL UV-VIS DA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO (CONDIÇÕES: 50 mg DO C-HDL-7, pH = 7,00, V = 200 mL E 20 mg.L⁻¹ DO RB5).

Estudos similares foram realizados com o material C-HDL-8, observando-se resultados similares aos relatados para C-HDL-7, por este motivo optou-se tentar um semicondutor já estabelecido pela literatura.

5.3. ESTUDOS ENVOLVENDO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

O precursor de dissulfeto de molibdênio (tetratiomolibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) foi preliminarmente sintetizado a partir de uma solução de molibdato de sódio (Na_2MoO_4) em hidróxido de amônio, borbulhando-se sulfeto de hidrogênio até o surgimento da cor vermelha que o caracteriza. Em razão deste precursor ser altamente sensível à presença de gás oxigênio, o produto desta reação foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis, observando-se os sinais característicos [McDonald, 1983] [Houšková, 2008] salientados na Figura 19.

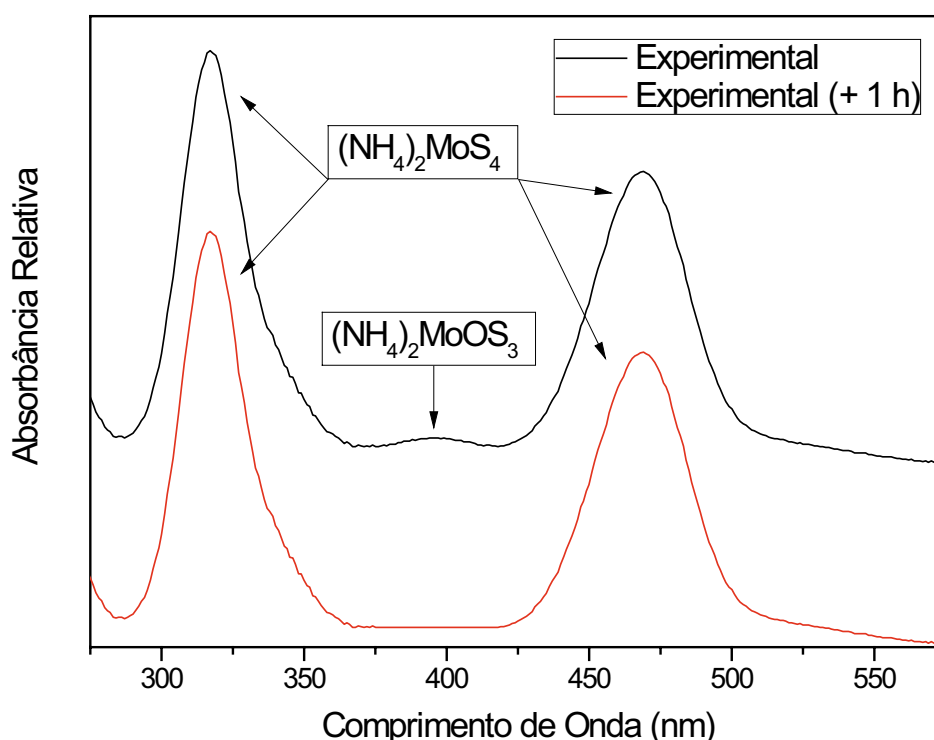


Figura 19. ESPECTRO VIBRACIONAL UV-VIS DO $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

Um sinal de baixa intensidade registrado entre 365 nm e 422 nm é associado à presença de tritíomolibdato de amônio [McDonald, 1983], sugerindo que a reação não se completou. Em função desta observação, o sulfeto de hidrogênio passou a ser borbulhado por mais uma hora, o que ocasionou o desaparecimento da banda de absorção entre 365 nm e 422 nm no espectro vibracional na região ultravioleta-visível, garantindo que o único composto presente neste meio reacional é o tetratíomolibdato de amônio.

Após a satisfatória síntese do tetratíomolibdato de amônio foi avaliada a sua intercalação em uma matriz lamelar constituída de um hidroxissal de zinco, que são excelentes precursores para a síntese de ZnO [Arizaga, 2007]. Para compatibilizar o tamanho do espaço interlamelar com o tamanho do $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, o hidroxissal de zinco escolhido foi o hidroxiacetato de zinco (HAZ).

Buscando entender a estrutura cristalina do HAZ foi realizada a análise por difração de raios X, obtendo-se o difratograma apresentado na Figura 20. Tendo em vista que o hidroxiacetato de zinco não apresenta carta cristalográfica de indexação de picos de difração (JCPDS), não foi possível associar planos de simetria exatos a ele e, por conta disso, foi suposto que as lamelas estavam empilhadas no sentido do eixo c e os planos cristalográficos (h k l) foram denominados (00l) e múltiplos. Através da técnica de DRX é possível ver que o HAZ apresenta uma estrutura lamelar bem definida, sendo possível observar três planos cristalográficos principais, 20,05 Å, 10,03 Å e 6,68 Å correspondentes aos planos (00l), (002l) e (003l) respectivamente.

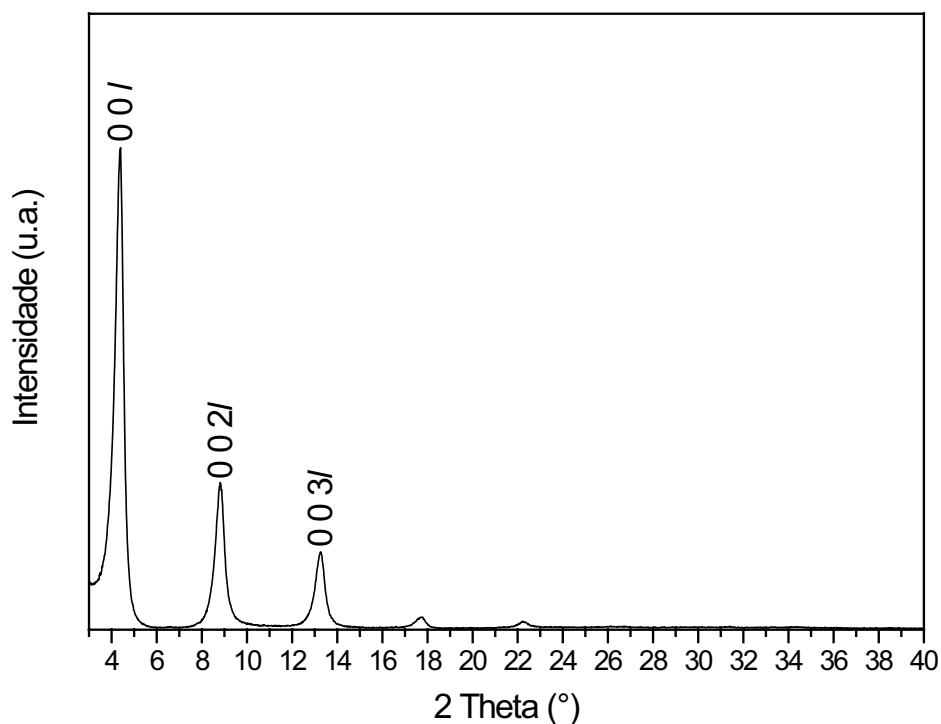


Figura 20. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HAZ.

Conforme apresentado no espectro de dispersão de energia na Figura 21, o composto lamelar apresenta picos referentes ao zinco, ao oxigênio e ao carbono, não contendo nenhum outro elemento contaminante, assim como esperado.

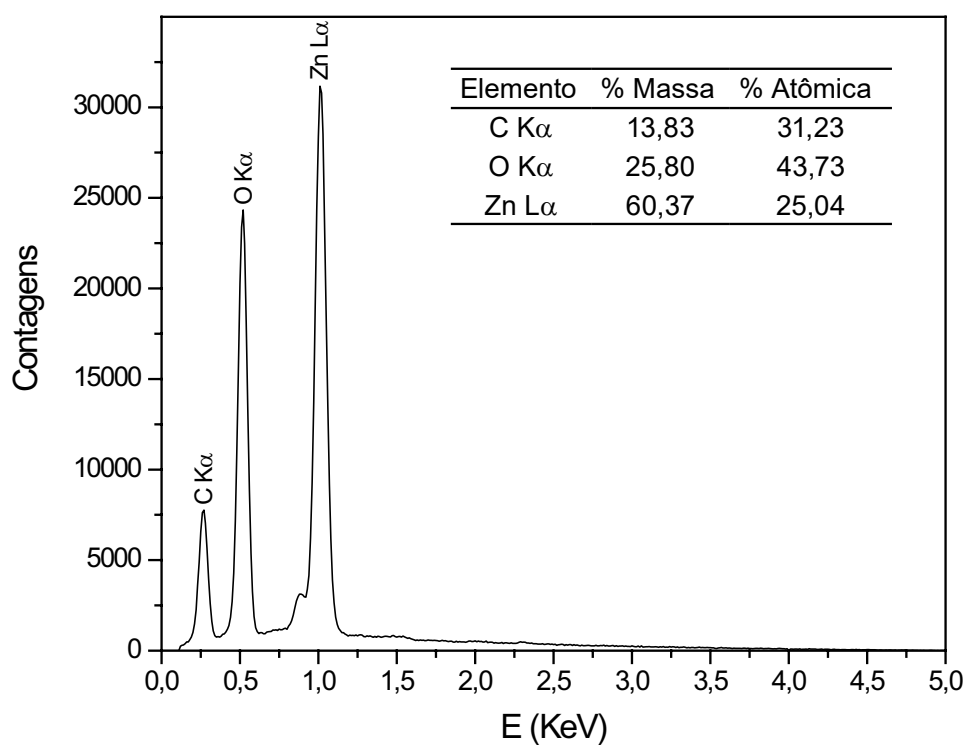


Figura 21. ESPECTRO DE DISPERSÃO EM ENERGIA E PORCENTAGEM MÁSSICA ELEMENTAR DO HAZ.

Após a tentativa de substituição do ânion acetato pelo ânion tetratimolibdato, com a possível formação do hidroxitetramolibdato de zinco, o material foi submetido a um processo de redução com temperatura programada, para a verificação da temperatura ideal para a obtenção do MoS_2 . A deconvolução do sinal obtido nesta análise permitiu evidenciar dois sinais, centrados em 553 e 631 °C (Figura 22A) que correspondem à formação de Mo^{4+} a partir da redução de Mo^{6+} octaédrico e tetraédrico, respectivamente [Zhao, 2010].

Entretanto a análise por difração de raios X do precursor e do composto substituído (Figura 22B) evidencia que não houve completa substituição dos ânions acetato pelos ânions tetratimolibdato. Embora os novos sinais sejam referentes às distâncias interlamelares compatíveis com a intercalação de MoS_4^{2-} (12,50 Å e 7,25 Å), observa-se a presença de picos referentes à distância basal das lamelas intercaladas com o acetato. Em função desta observação, é possível dizer que o ânion MoS_4^{2-} ocupe somente as bordas do hidroxissal de zinco, devido à maior interação eletrostática entre o ânion divalente (MoS_4^{2-}) e as lamelas em relação ao ânion monovalente (H_3CCOO^-) [Radha, 2007].

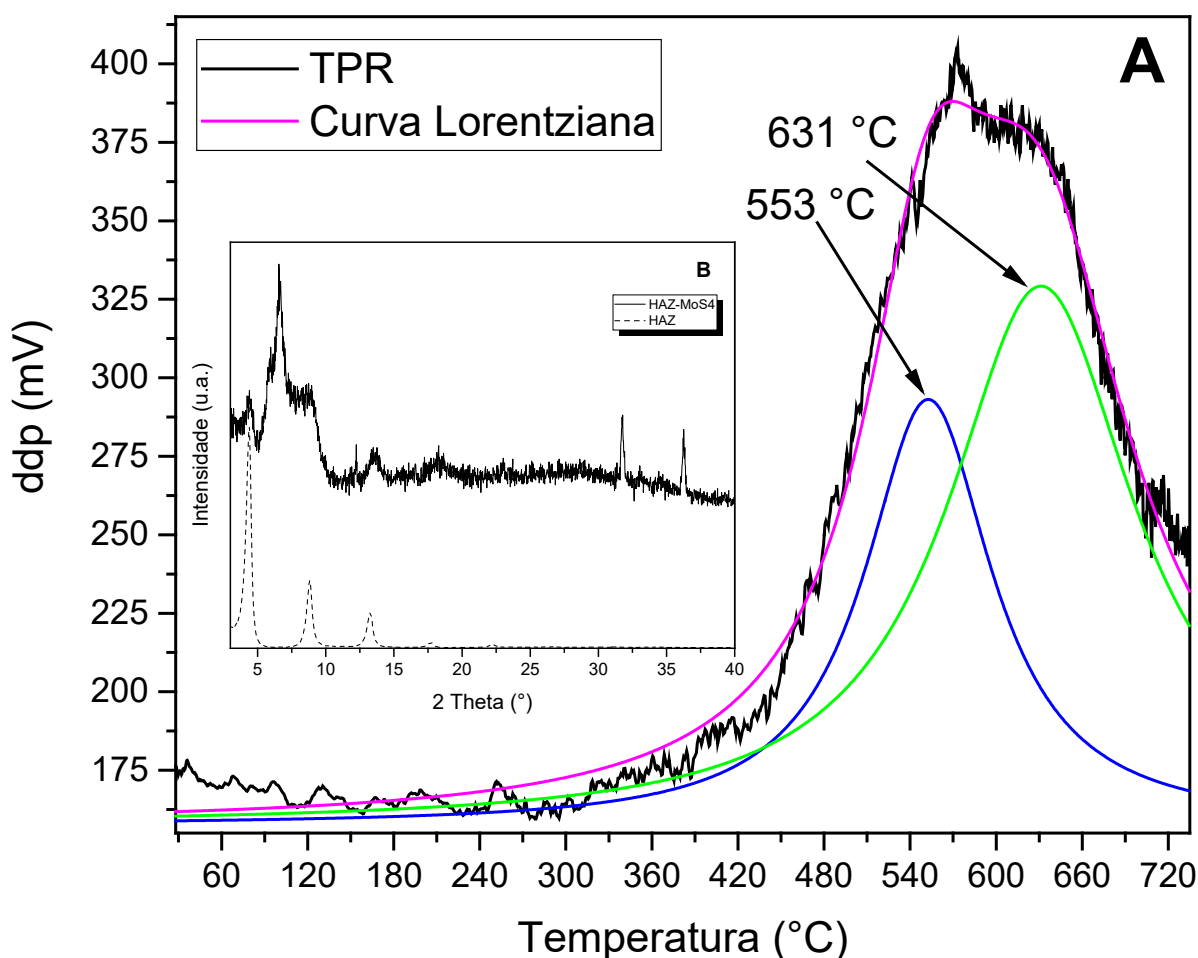


Figura 22. GRÁFICO DE TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUÇÃO DO HAZ-MoS_4 (A) E DIFRATOGRAMA DE RAIOS X COMPARANDO O HAZ-MoS_4 E O HAZ (B)

Com base nos dados obtidos através da técnica de EDS (Figura 23) é possível observar que a amostra de hidroxiacetato de zinco intercalado com tetratiomolibdato ainda apresenta átomos de carbono em sua estrutura cristalina. Adicionalmente, estes antecedentes permitem calcular a razão molar do zinco em relação ao molibdênio (Zn:Mo) (12,9), obtendo-se um valor muito superior ao esperado (5), segundo a fórmula teórica $(\text{Zn}(\text{OH})_{1,6}(\text{MoS}_4)_{0,2} \cdot n\text{H}_2\text{O})$, o que comprova a substituição parcial do acetato pelo tetratiomolibdato.

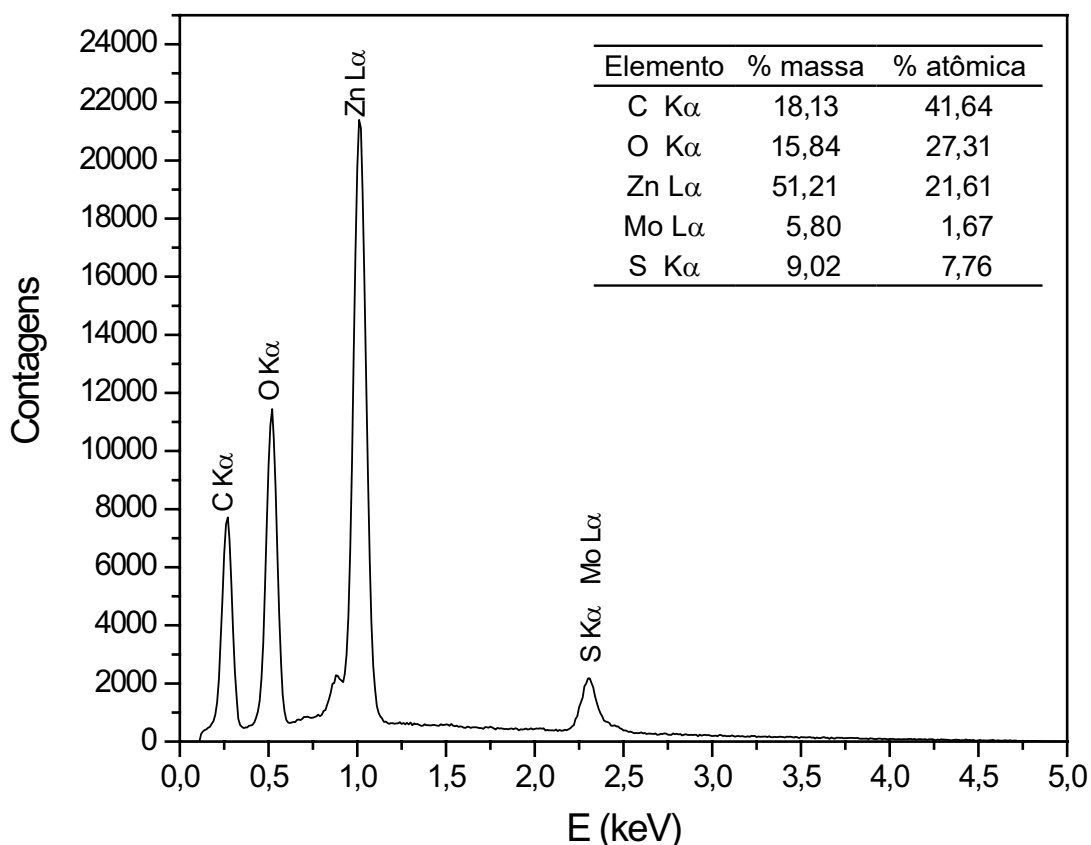


Figura 23. ESPECTRO DE DISPERSÃO EM ENERGIA E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO HAZ-MoS₄.

Na micrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura (Figura 24) se observam estruturas, do hidroxiacetato de zinco intercalado parcialmente com tetratiomolibdato, bem preservadas, observa-se também placas micrométricas com fraturas, depressões e buracos, assim como partículas nanométricas aglomeradas.

Por sua vez, a microscopia eletrônica de transmissão (Figura 25) permite a visualização da estrutura hexagonal característica das lamelas de hidróxido de zinco [Yang, 2013].

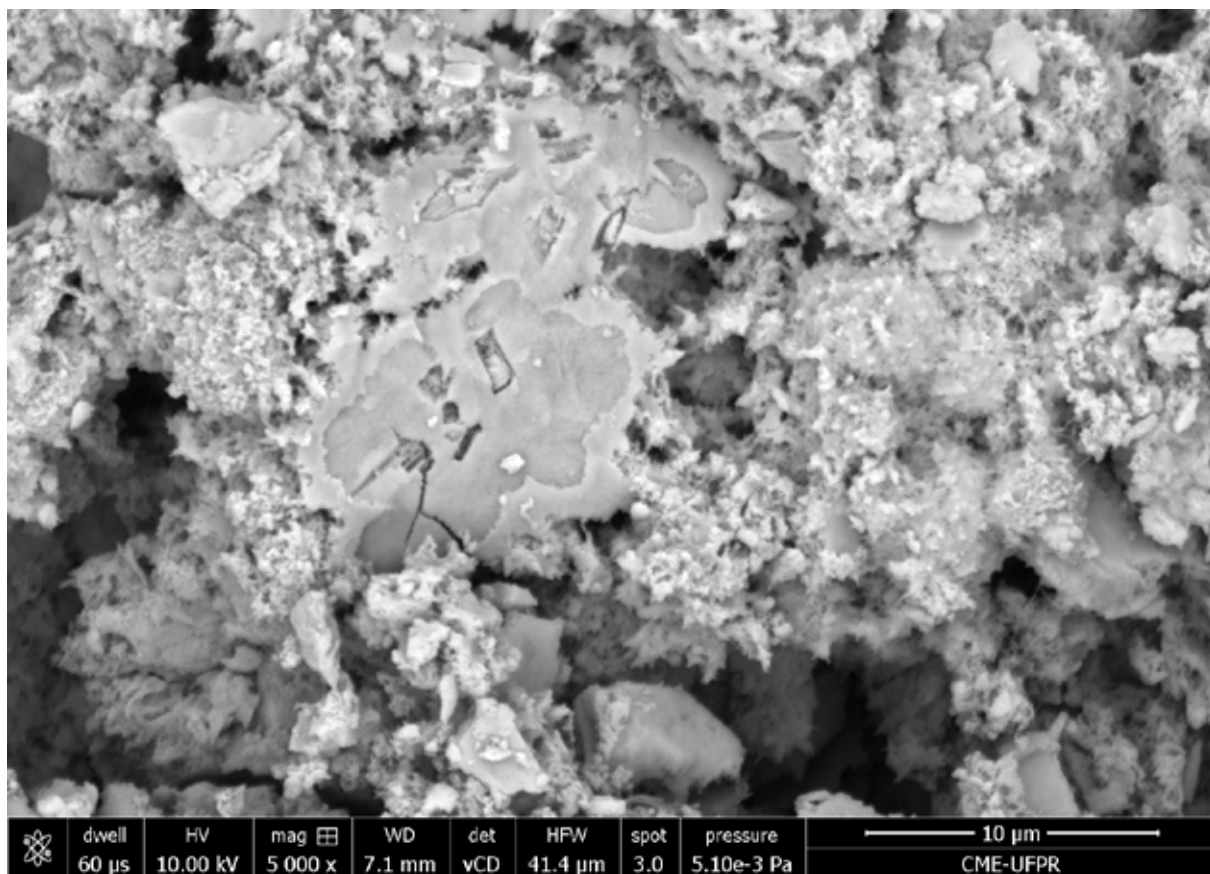


Figura 24. MICROGRAFIA MEV DO HAZ-MoS₄ (AMPLIAÇÃO 5 kX).

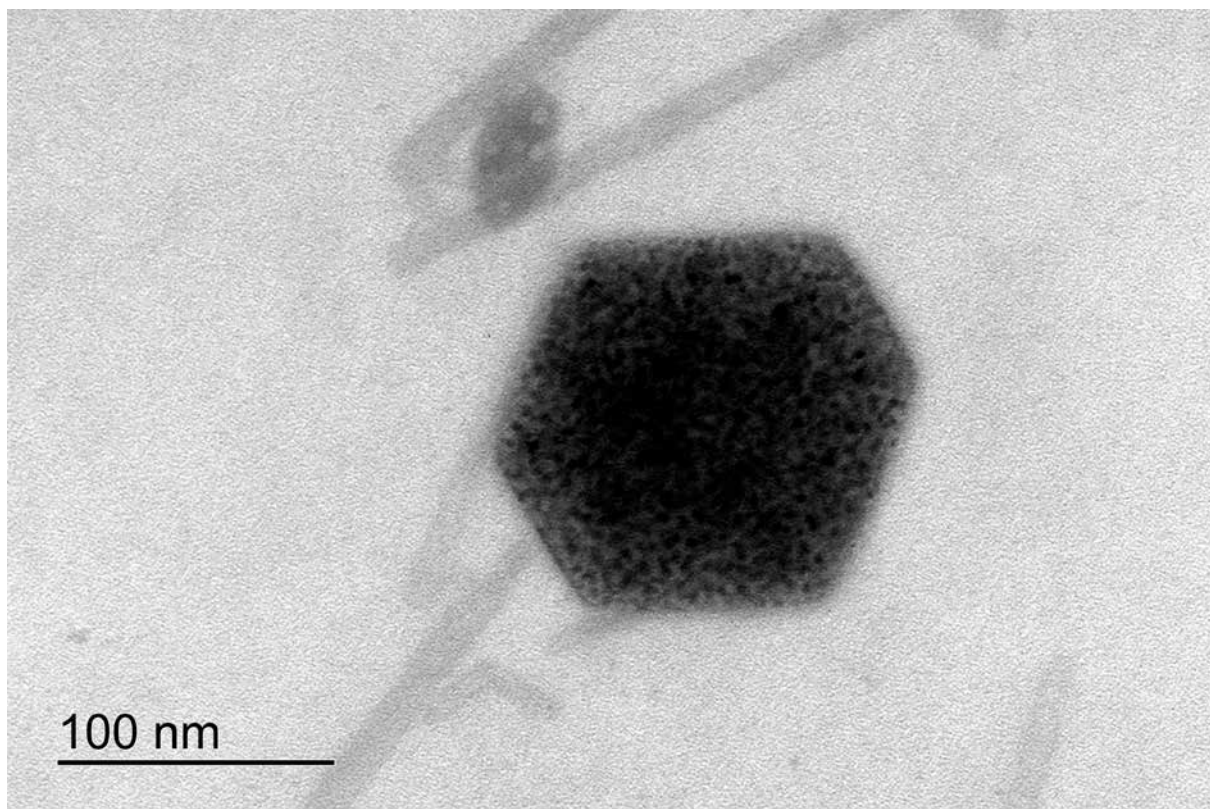


Figura 25. MICROGRAFIA MET DO HAZ-MoS₄ (AMPLIAÇÃO 60 kX, POTÊNCIA DE FEIXE 60 kV).

A caracterização por difração de raios X (Figura 65) do HAZ-MoS₄ foi caracterizado não evidenciou a presença de picos de difração indexáveis à carta cristalográfica do MoS₂ (JCPDS #02-0132) e sim a presença de esfalerita (ZnS) (JCPDS #01-0792), que não apresenta uma boa atividade fotocatalítica conforme a literatura científica [Liu, 2011] [Jang, 2012] [Altın, 2012].

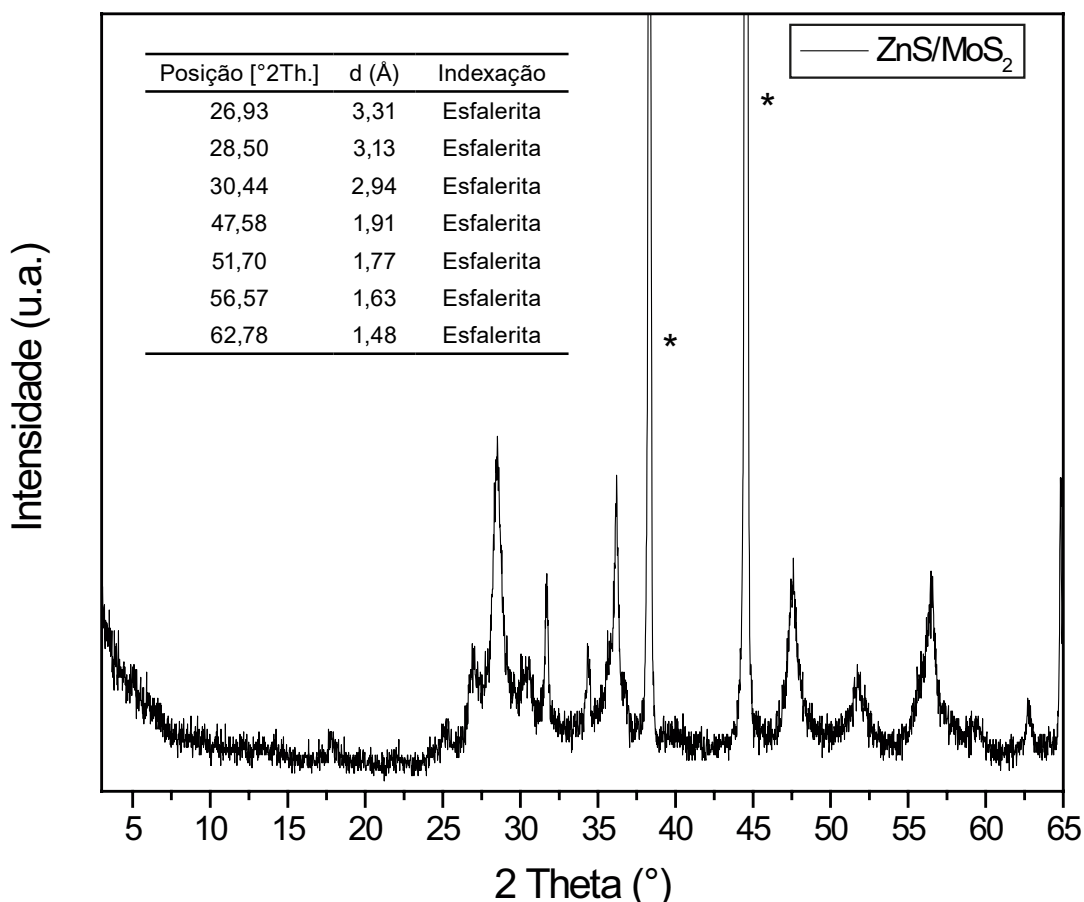


Figura 26. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ZnS/MoS₂ (* - PICOS REFERENTES AO PORTA-AMOSTRAS).

Na caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 27) observou-se bandas, na região compreendida entre 960 e 700 cm⁻¹, que são atribuídas aos modos vibracionais da ligação molibdênio-enxofre. A banda localizada na região de 1620 cm⁻¹ atribuí-se à deformação angular da ligação O-H da molécula de água, provando que este cristal se apresenta hidratado, assim como a banda entre a região entre 3200 e 3600 cm⁻¹ que é atribuída aos estiramentos simétricos e assimétricos da mesma ligação. Bandas em 1634 e 1381 cm⁻¹ são atribuídas também ao dissulfeto de molibdênio conforme artigo de Wypych e colaboradores [Wypych, 1997].

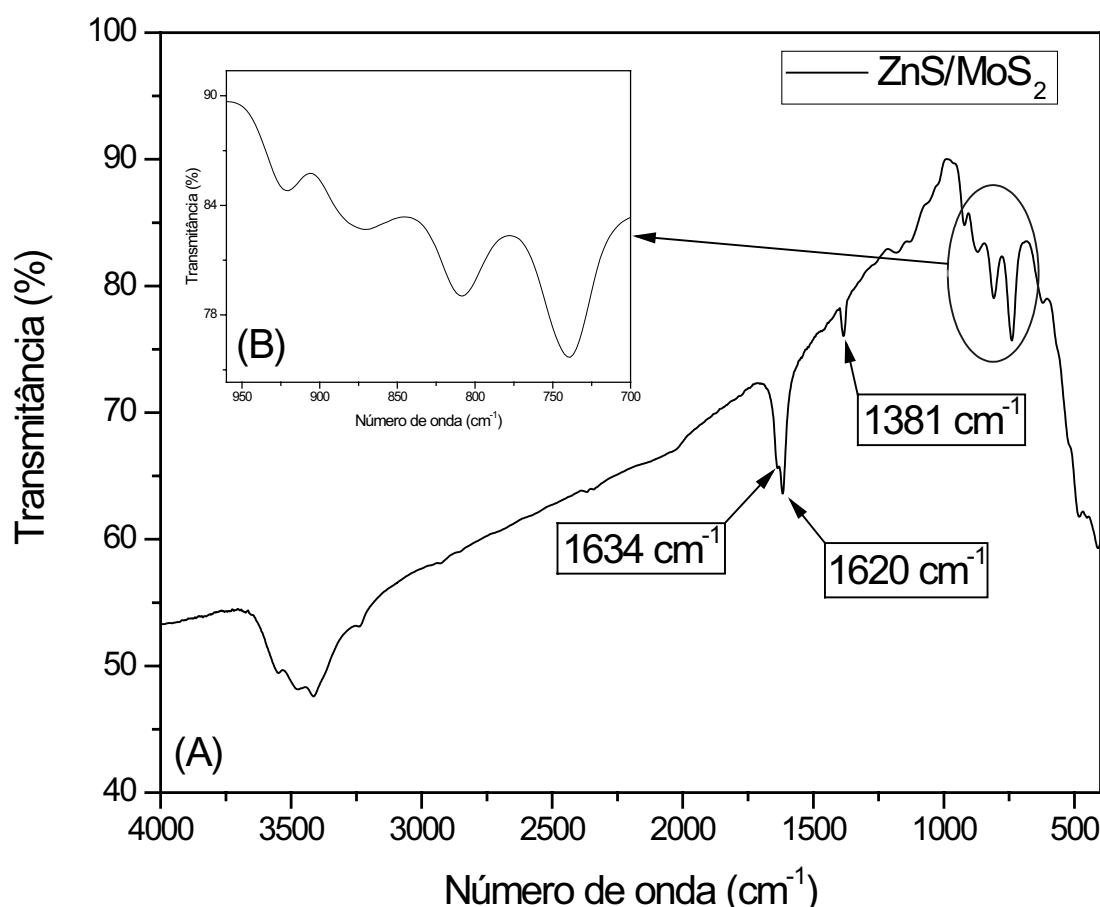


Figura 27. ESPECTRO IV DO ZnS-MoS₂ (A), AMPLIAÇÃO DA REGIÃO ENTRE 700 cm⁻¹ E 960 cm⁻¹ (B).

Com a intenção de elucidar as estruturas cristalinas presentes no ZnS-MoS₂, já que verificou-se a presença de MoS₂ na amostra, segundo a espectroscopia vibracional na região do infravermelho, utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (Figura 28). Na micrografia presente na Figura 28A pode ser observado que parte do material contendo ZnS-MoS₂ encontra-se organizado sob a forma de lamelas empilhadas e com dimensões nanométricas. Entretanto ao analisar a micrografia de difração de elétrons (Figura 28B) se observam somente estruturas hexagonais, com distâncias de 2,71 Å e 1,58 Å, referentes aos planos (100) e (110) do MoS₂ (JCPDS #02-0132), evidenciando que o material presente na micrografia da Figura 28A eram lâminas de MoS₂ irregulares formadas no processo de redução.

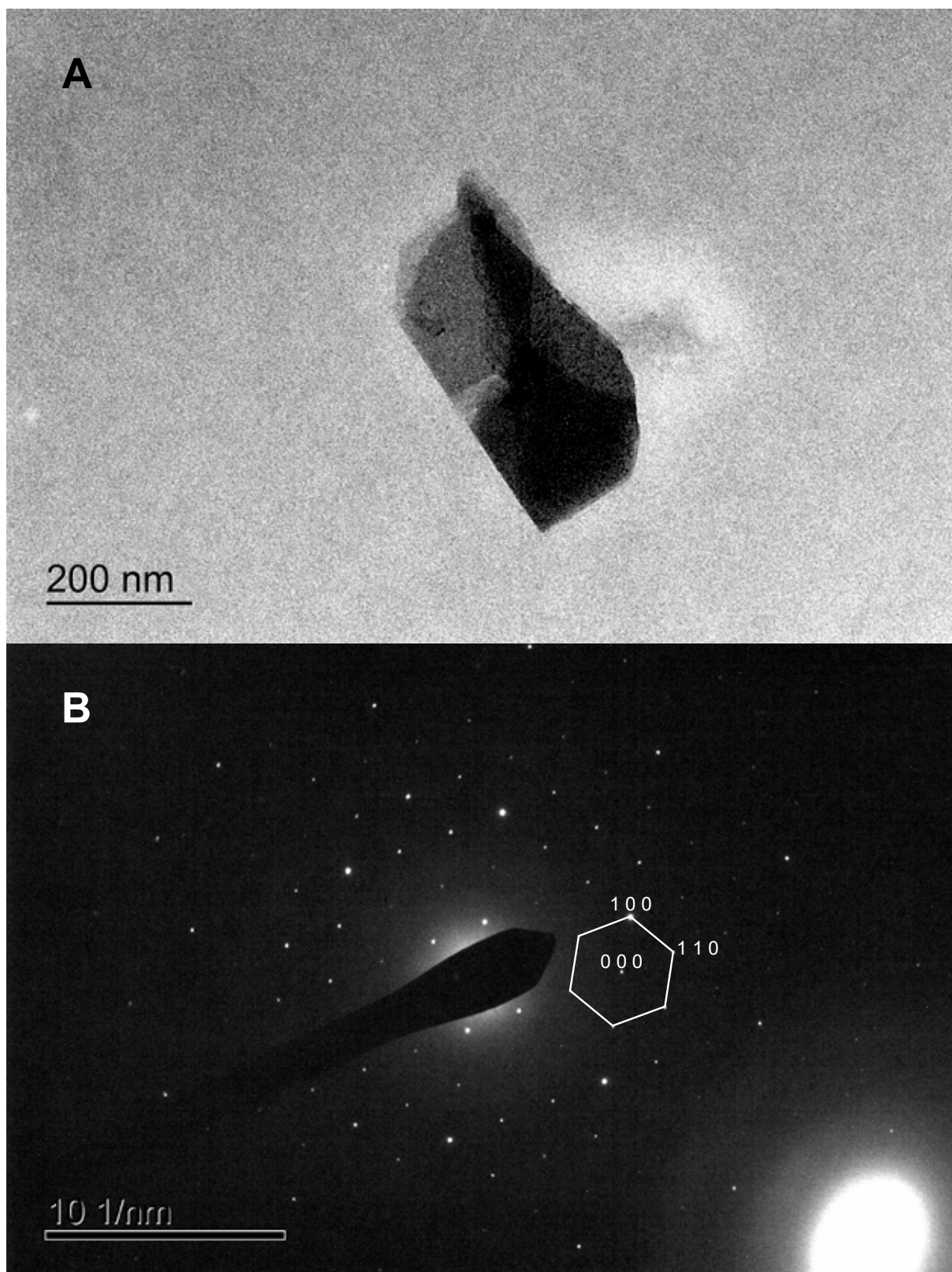


Figura 28. MICROGRAFIAS (A) MET E (B) SAED DO ZnS/MoS₂.

Nos estudos de fotocatalise não foi observada atividade catalítica do material, mostrado em degradações inferiores às observadas no processo de fotólise (Figura 29). De acordo com Kumar et al. [Kumar, 2017], a atividade catalítica do MoS₂ é causada unicamente por átomos de S em bordas expostas, o que faz com que grande

parte dos átomos sejam inativos. De acordo com esta teoria, a atividade fotocatalítica somente pode se manifestar fortemente quando o material é produzido na forma de folhas ultrafinas em que o número de sítios expostos é maior.

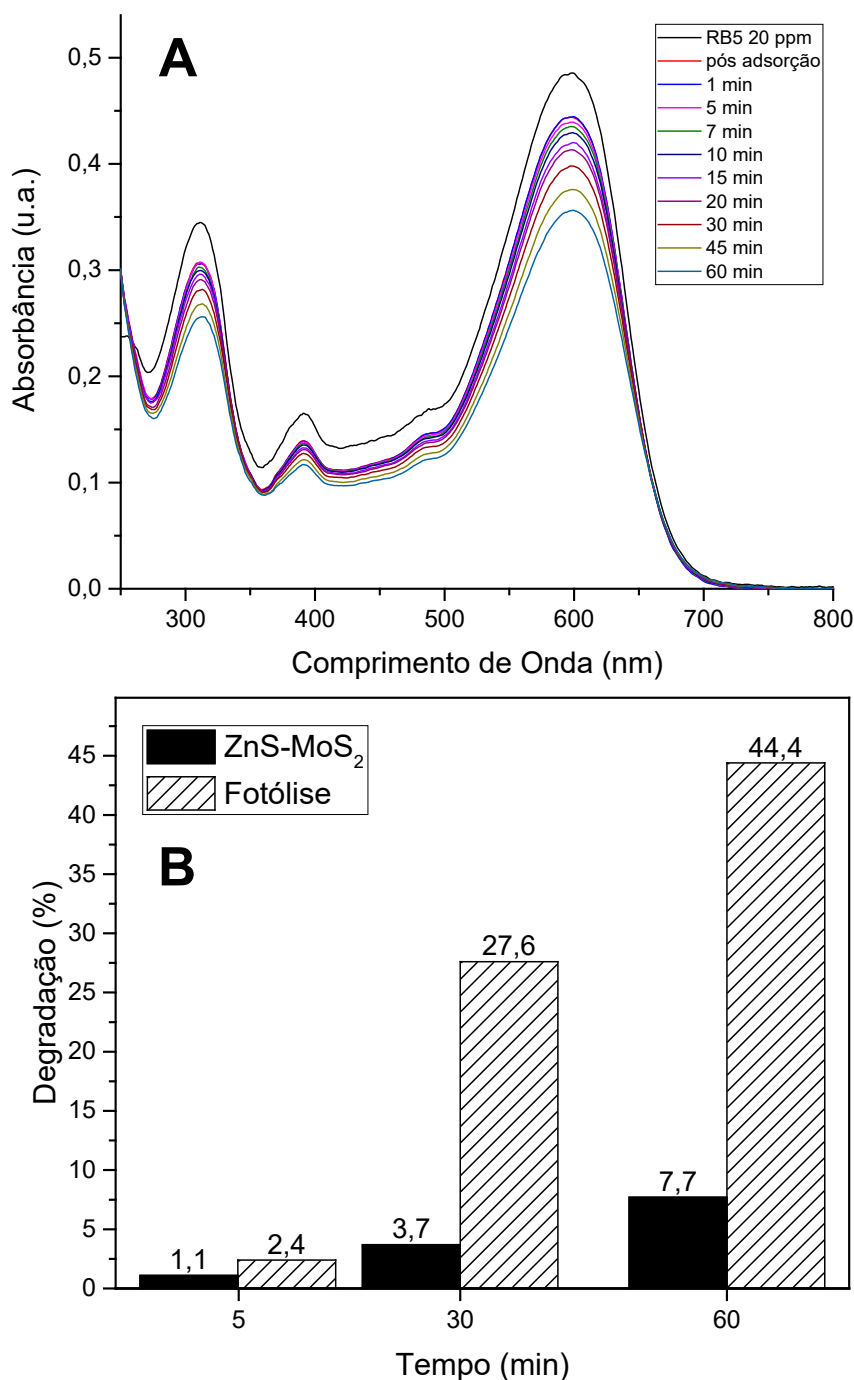


Figura 29. ESPECTRO VIBRACIONAL UV-VIS DAS ALÍQUOTAS DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE RB5 (A) E COMPARATIVO DE DEGRADAÇÃO ENTRE REAÇÃO COM MEV E FOTOCATALISADOR (B). (CONDIÇÕES: 50 mg de ZnS/MoS₂ pH 7,02; 200 mL de solução 20 mg.L⁻¹ DO CORANTE MODELO).

5.4. ESTUDOS COM HNZ ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

O hidroxinitrato de zinco foi sintetizado e caracterizado preliminarmente, objetivando o seu posterior uso como precursor de óxidos estruturados.

Na caracterização do material por difração de raios X (Figura 30) foram observados três planos cristalográficos principais, (200) com distância entre planos de 9,72 Å, (400) com distância entre planos de 4,87 Å e (510) com distância entre planos de 3,31 Å, o que é coincidente com a carta JCPDS #24-1460 do hidroxinitrato de zinco diidratado ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que pertence ao sistema cristalino monoclinico com celas hexagonais em suas lamelas e grupo espacial C2/m.

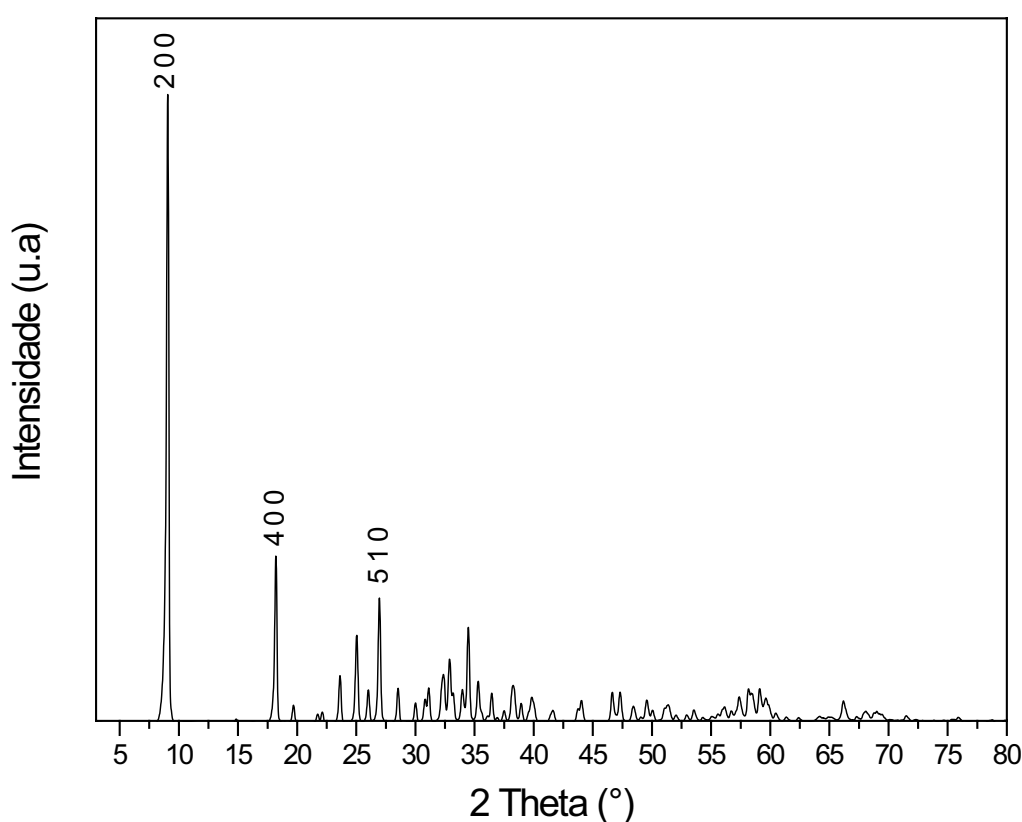


Figura 30. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZ

Na caracterização por espectroscopia infravermelho (Figura 31) foi possível observar sinais referentes ao grupo nitrato (NO_3^-) livre, pertencente ao grupo espacial D_{3h} , que se caracteriza por forte estiramento assimétrico duplamente degenerado na região de 1375 cm^{-1} (modo vibracional ν_3) e totalmente simétrico na região de 1020 cm^{-1} (modo vibracional ν_1), com menor intensidade devido ao fato de ser um modo vibracional proibido. A banda na região de 3575 cm^{-1} é referente a grupos OH^- presentes no retículo lamelar, enquanto que a banda localizada na região de 3465 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação O-H presente na água de cristalização do composto [Arizaga, 2007].

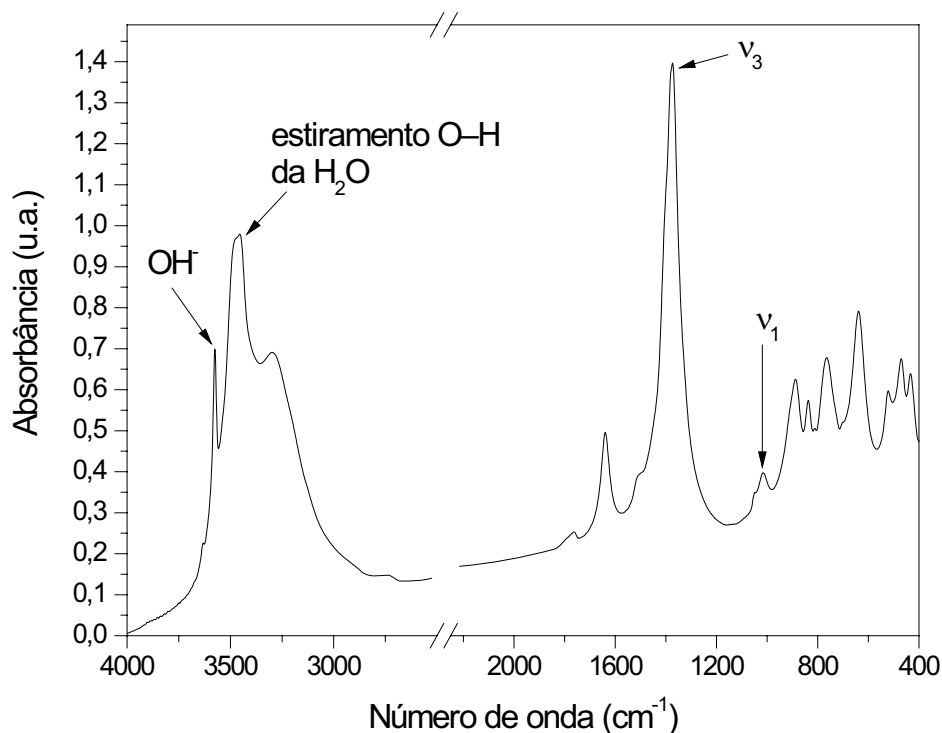


Figura 31. ESPECTRO IV DO HNZ.

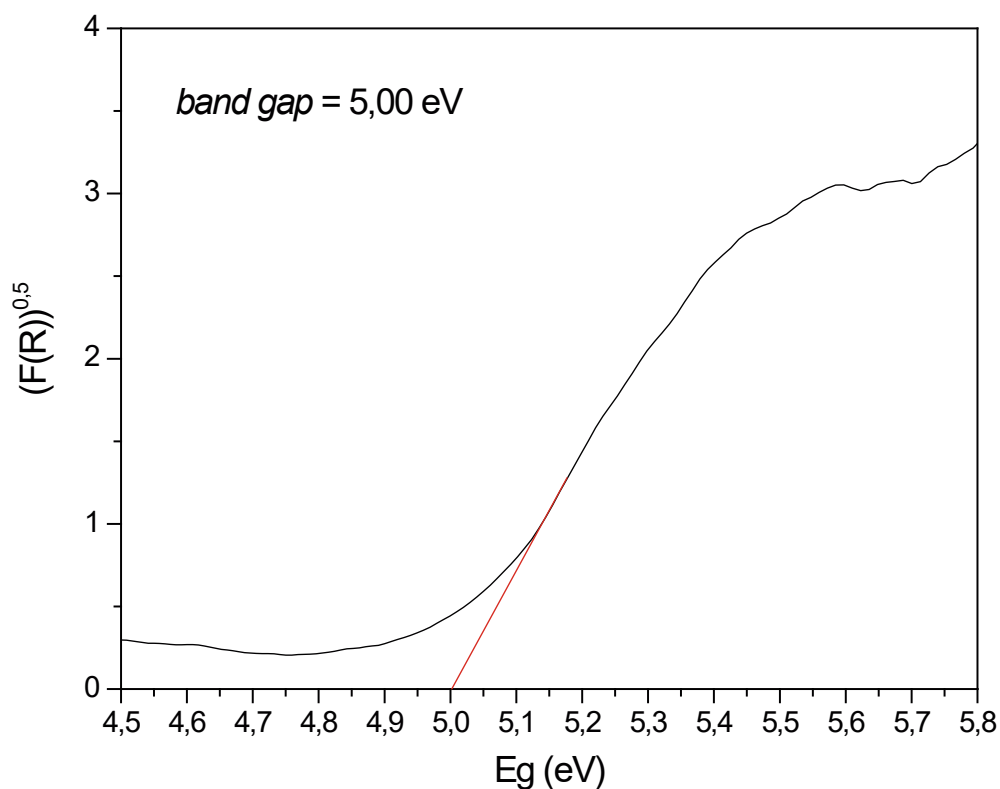


Figura 32. GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0.5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DO HNZ.

Posteriormente o material foi submetido a caracterização por espectroscopia eletrônica de refletância difusa, técnica que tem sido muito utilizada para determinar o *band gap* óptico de materiais semicondutores. A partir do gráfico que correlaciona

o valor da energia de excitação do fóton (E_g) com a função de Kubelka-Munk $(F(R))^{0,5}$ (Figura 32) foi calculado o valor de 5,00 eV, que está fora dos limites considerados para um semicondutor (0,00 a 4,50 eV) [Vorobets, 2005], impossibilitando seu uso como fotocatalisador.

5.4.1. Óxido de zinco sintetizado a partir do hidroxinitrato de zinco

Visto que o HNZ não apresenta atividade fotocatalítica, o mesmo foi utilizado como precursor de óxido de zinco, o material foi submetido a refluxo a 100°C e posteriormente a tratamento térmico a temperatura de 600°C. O material residual foi caracterizado por DRX, observando-se o perfil apresentado na Figura 33. Neste difratograma é possível observar picos de difração correspondentes ao ZnO pertencente ao grupo especial hexagonal (carta cristalográfica JCPDS #76-0704) e ausência de sinais referentes ao HNZ, o que atesta a completa conversão do hidroxinitrato de zinco.

Espectros na região infravermelho foram realizados em KBr (Figura 34), observando-se duas bandas características do estiramento da ligação Zn–O, uma em 412 cm^{-1} e a outra em 505 cm^{-1} [Thimsen, 2014].

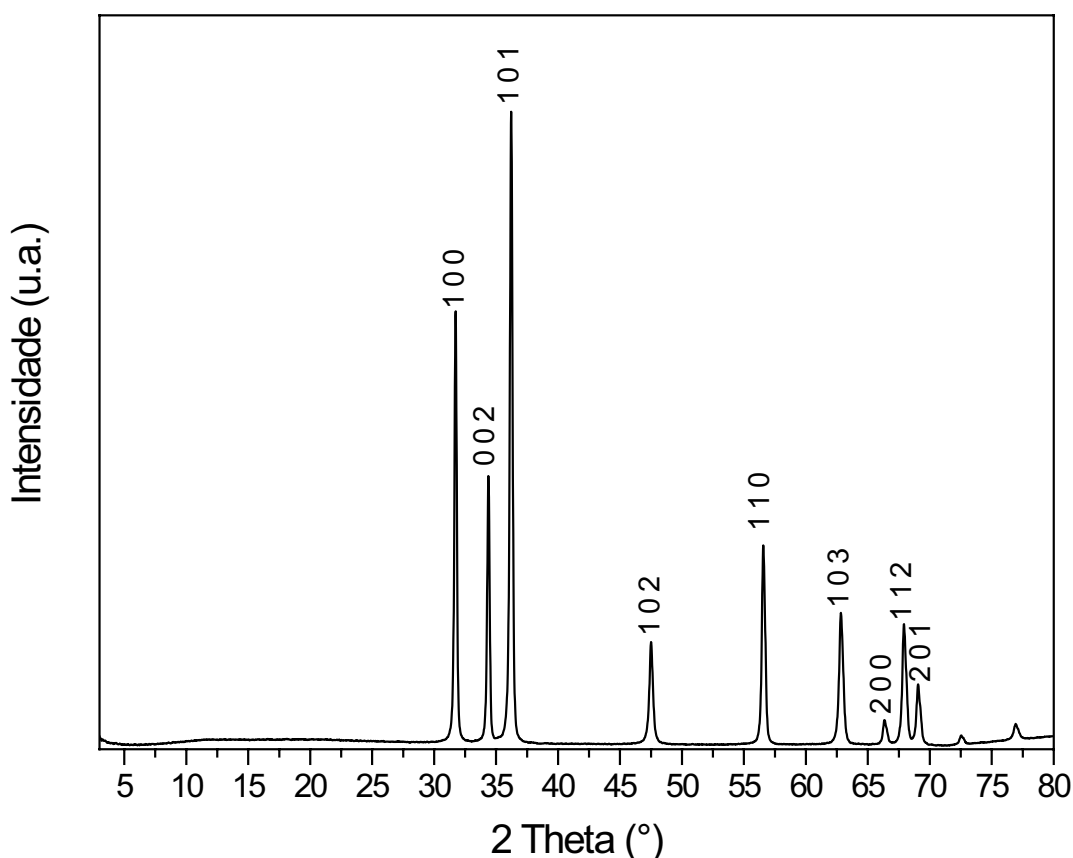


Figura 33. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ÓXIDO DE ZINCO SINTETIZADO A PARTIR DO HIDROXINITRATO DE ZINCO

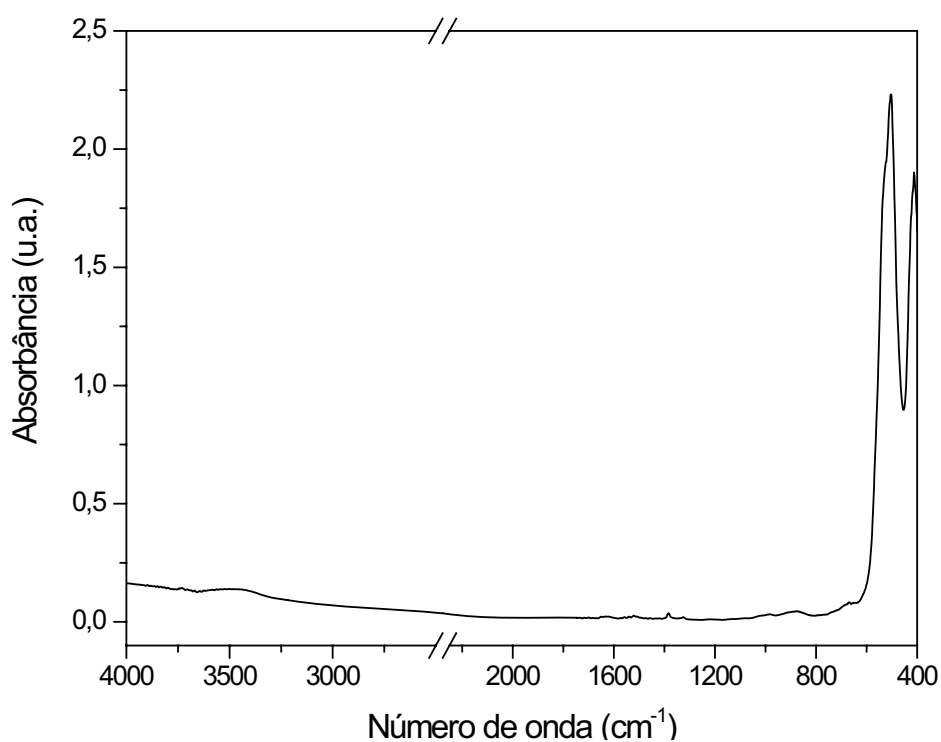


Figura 34. ESPECTRO IV DO ZnO.

Finalmente, estudos de caracterização foram realizados por espectroscopia eletrônica de refletância difusa UV-Vis (Figura 35), o que permitiu calcular um *band gap* do material (3,12 eV), valor que é bastante próximo a valores relatados na literatura [Sakthivel, 2003].

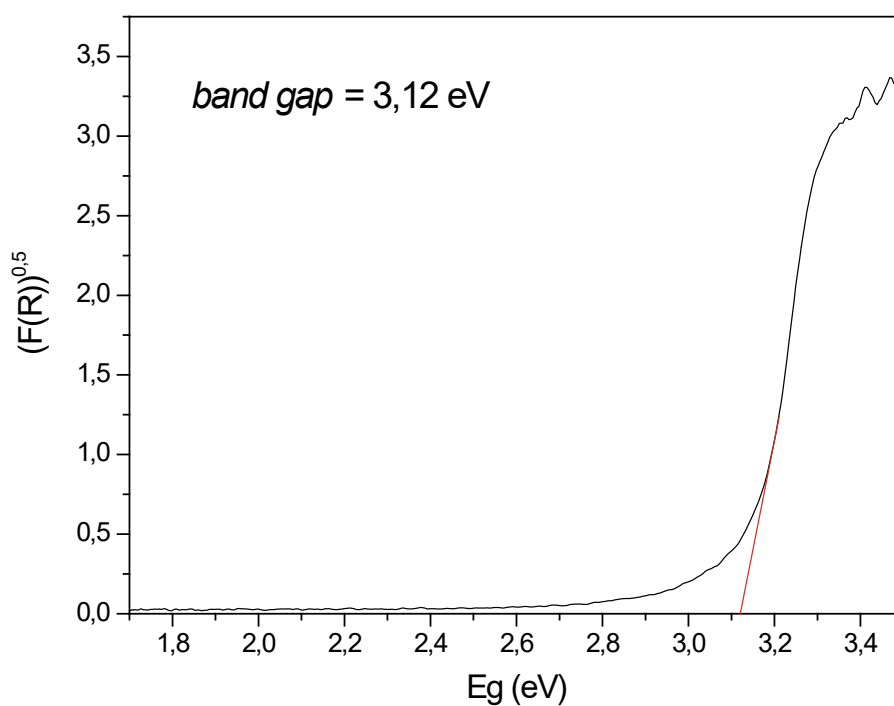


Figura 35. GRÁFICO $EG \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DO ZnO.

A atividade fotocatalítica do ZnO produzido a partir do HNZ foi avaliada em função da degradação do corante modelo, utilizando-se processo fotocatalítico assistido por radiação UV-A. Monitorando-se o processo de degradação por espectroscopia UV-Vis foi possível avaliar a descoloração da solução, o decaimento do sinal correspondente a espécies aromáticas e a diminuição da área espectral integrada, que se correlaciona bem com a degradação fotocatalítica do corante do substrato (Figura 36). A partir destes resultados foram calculadas as constantes cinéticas apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação entre as constantes cinéticas do ZnO sintetizado a partir do HNZ e do ZnO comercial

	ZnO de HNZ		ZnO comercial
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)
Mineralização	0,02496	0,9787	0,1217
Degradação de grupos cromóforos	0,03752	0,9755	0,1127
Degradação de grupos aromáticos	0,02298	0,9720	0,1789

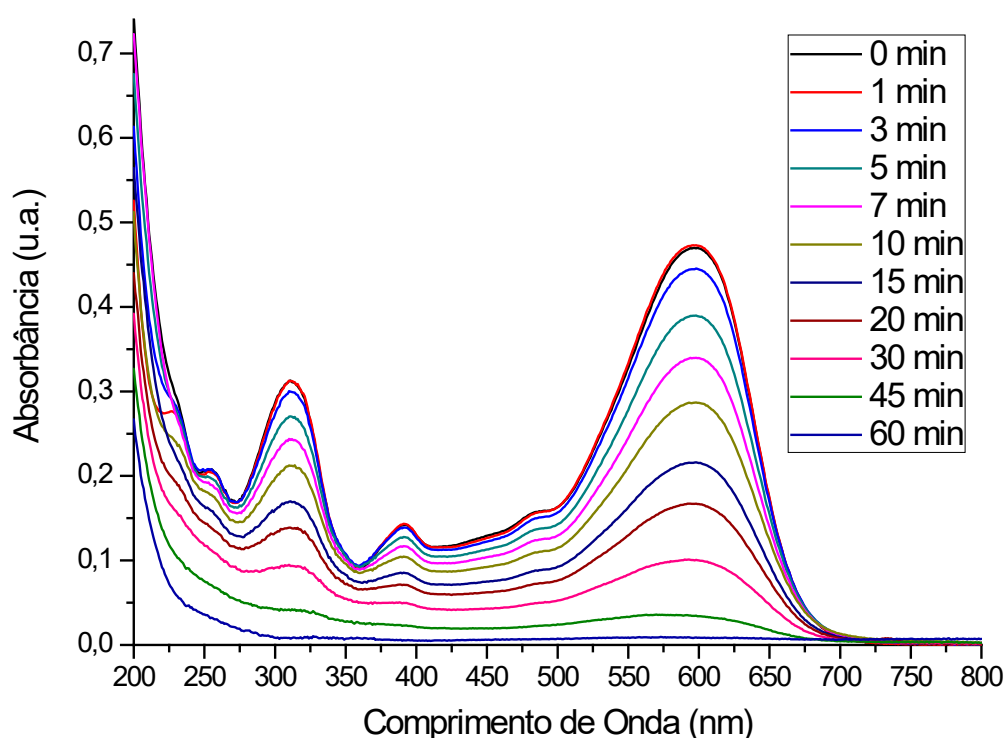


Figura 36. MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE POR FOTOCATÁLISE MEDIADA POR ZnO SINTETIZADO A PARTIR DE HNZ (CONDIÇÕES: 49,3 mg DE ZnO E 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L⁻¹ pH 7,02).

Apesar do ZnO sintetizado a partir do HNZ apresentar um menor valor de *band gap* (3,12 eV) em relação ao ZnO comercial (3,37 eV), as constantes cinéticas da reação foram mais desfavoráveis. Segundo trabalho de Gupta e colaboradores [Gupta, 2014], a eficiência fotocatalítica do ZnO não depende apenas de um valor de

band gap baixo ou de uma elevada área superficial, mas também da concentração de defeitos na superfície do cristal (vacâncias de oxigênio) que são responsáveis pela atividade fotocatalítica à temperatura ambiente. Em função dos resultados observados, é possível supor que o ZnO sintetizado apresente defeitos cristalinos menos favoráveis para o processo de fotocatalise, provavelmente em decorrência de uma morfologia diferente.

5.4.2. TiO_2/ZnO nanoestruturado

Para obtenção deste material, a decomposição do HNZ foi realizada na presença de TiO_2 P25, utilizando-se uma proporção $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ de 1:1 (m/m).

Na caracterização por DRX (Figura 37) foi observada a presença de HNZ ($d = 9,74 \text{ \AA}$) (JCPDS #24-1460), que deveria ter sido totalmente transformado na reação, picos característicos de ZnO ($d = 2,48 \text{ \AA}$) [García, 1993] e sinais de TiO_2 nas fases anatase ($d = 3,52 \text{ \AA}$) [Horn, 1972] e rutilo ($d = 3,25 \text{ \AA}$) [Restori, 1987], sendo a presença destas fases característico do TiO_2 Degussa P25.

Os estudos de caracterização por espectroscopia de infravermelho (Figura 37) permitiram identificar uma banda larga em 3.400 cm^{-1} que é característica de grupos hidroxila associados ao titânio. Estas são quimicamente fracas e desaparecem quando o composto é calcinado a temperaturas maiores que $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [Kumar, 2000] também evidenciou-se uma banda em torno de 505 cm^{-1} , que é característica do estiramento da ligação Zn–O [Thimsen, 2014].

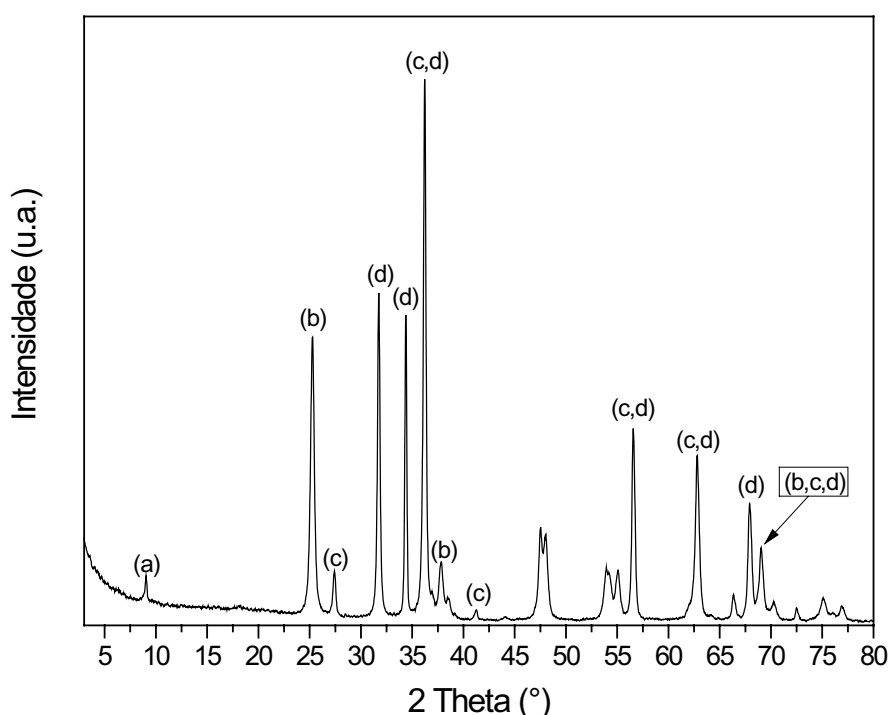


Figura 37. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO TiO_2/ZnO NANOESTRUTURADO. (A) HNZ, (B) ANATASE, (C) RUTILA E (D) ZnO.

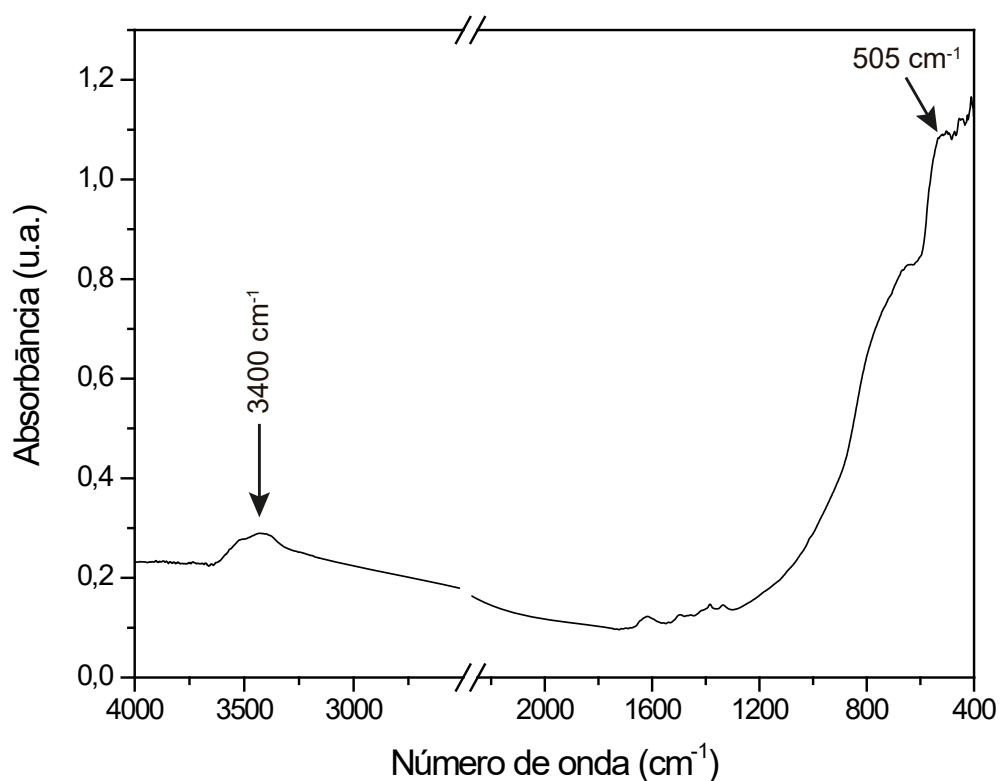


Figura 38. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DO TiO_2/ZnO NANOESTRUTURADO

Finalmente, estudos de caracterização por espectroscopia UV-Vis por refletância difusa (Figura 39) permitiram o cálculo de um *band gap* de 3,02 eV, que é característico de um material semiconductor.

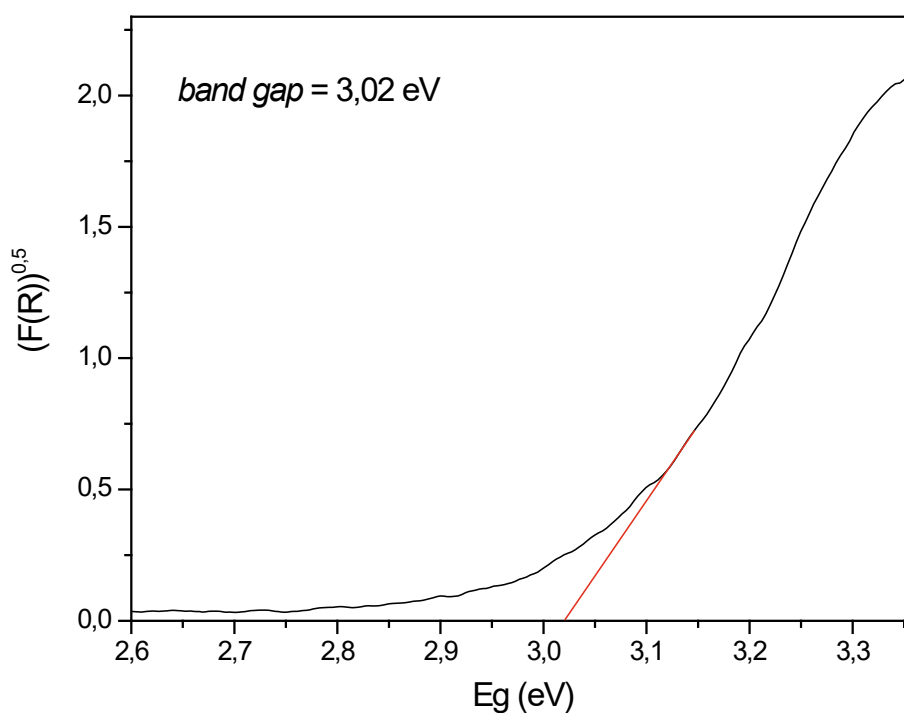


Figura 39. GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0.5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DO TiO_2/ZnO .

A atividade fotocatalítica deste material também foi avaliada em função da degradação do corante modelo, utilizando-se processo fotocatalítico assistido por radiação UV-A. Na fase escura do processo (Figura 40) foi possível verificar uma baixa capacidade de adsorção do fotocatalisador sintetizado ($3,20 \text{ mg.g}^{-1}$), em relação ao TiO_2 P25 da Degussa ($32,31 \text{ mg.g}^{-1}$). Esta drástica diminuição da capacidade de adsorção permite supor, pelos menos inicialmente, que o ZnO depositou na superfície do TiO_2 , obstruindo parcialmente a estrutura porosa que lhe confere elevada área superficial.

O processo de degradação fotocatalítica segue uma cinética de pseudo primeira ordem com constantes de velocidade ($k = 0,052 \text{ min}^{-1}$) significativamente menores que as observadas para TiO_2 ($k = 0,3953 \text{ min}^{-1}$) e ZnO ($k = 0,1127 \text{ min}^{-1}$), em razão da deposição do ZnO na superfície do TiO_2 ter diminuído o número de sítios ativos na superfície do material [Gupta, 2014].

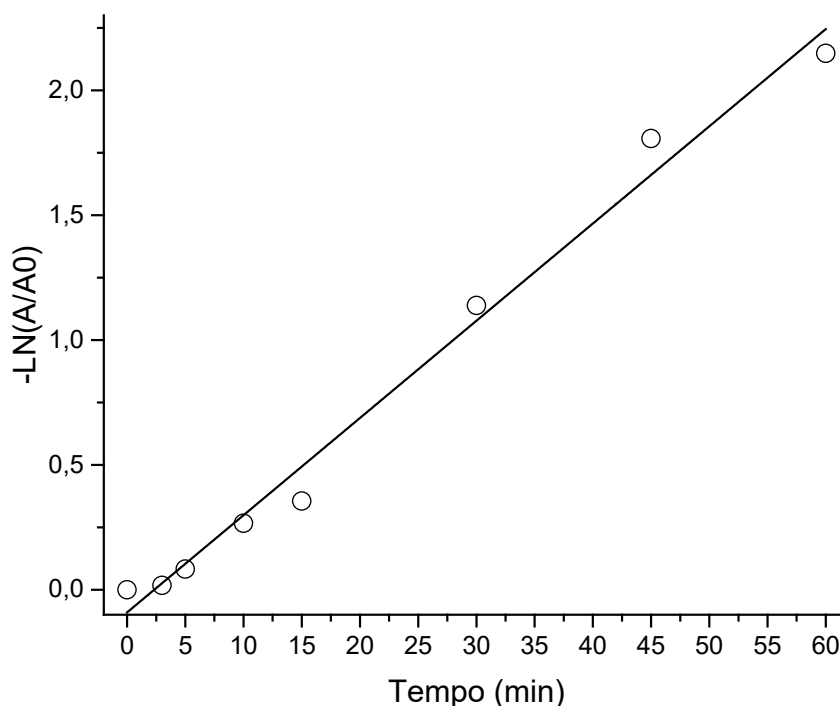


Figura 40. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE POR FOTOCATÁLISE MEDIADA POR TiO_2/ZnO NANOESTRUTURADO (CONDIÇÕES: 50 mg DE TiO_2/ZnO , 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L^{-1} DO CORANTE MODELO pH 7,02).

Embora a descoloração seja praticamente completa em tratamentos de 60 min, a sequência de espectros UV-Vis apresentada na Figura 41 demonstra um processo de degradação fotocatalítica do corante menos favorável, o que se traduz em forte absorção na região compreendida entre 200 e 300 nm. De acordo com a literatura [Lachheb, 2002] [Aguedach, 2005] diversas espécies podem absorver nesta região, incluindo ácidos carboxílicos e dicarboxílicos resultantes de processos oxidativos que não converteram todo carbono em CO_2 e H_2O , como era de se esperar.

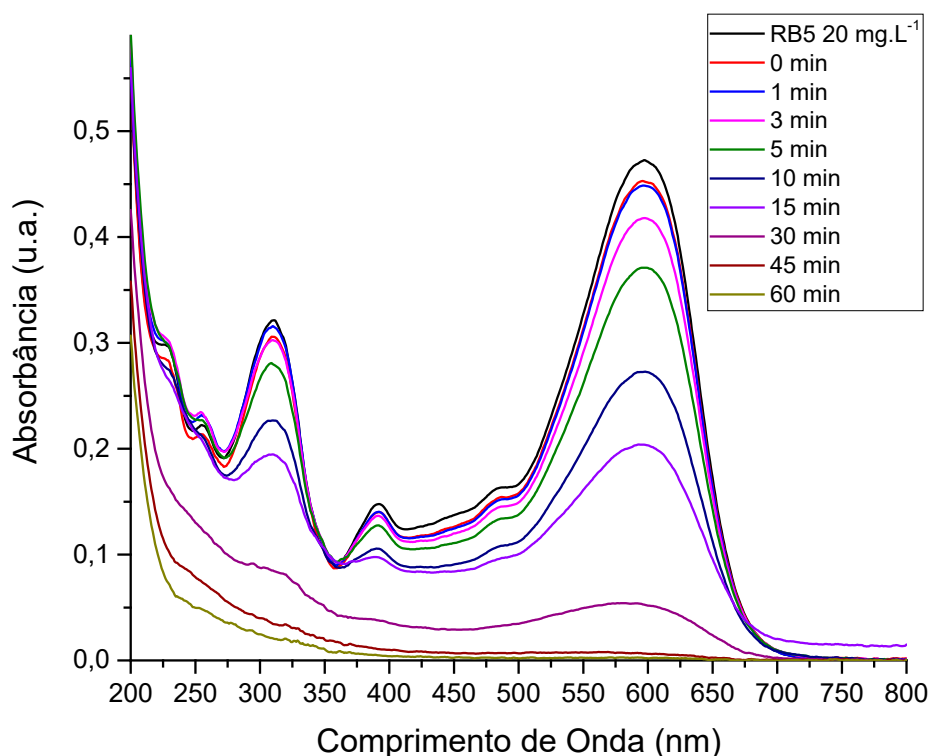


Figura 41. ESPECTRO DE EXCITAÇÃO UV-VIS DE DEGRADAÇÃO DO RB5 (CONDIÇÕES: 50 mg DE SEMICONDUTOR E 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L⁻¹ E pH 7 DO CORANTE MODELO).

Os resultados apresentados confirmam a inexistência de qualquer efeito sinérgico entre ambos fotocatalisadores e, inclusive, uma perda de eficiência de degradação em relação aos fotocatalisadores isolados. A interpretação desta perda de atividade fotocatalítica é bastante complexa, em função das inúmeras variáveis que comandam a atividade dos fotocatalisadores. Dentro deste contexto é salienta-se aspectos relacionados com o tamanho de partícula, com a sua morfologia e com o tipo de associação existente entre os fotocatalisadores.

5.4.3. Espinélio Ti-Zn

Com o objetivo de sintetizar um único óxido semiconductor contendo titânio e zinco, optou-se por sintetizar o titanato de zinco, que pertence ao grupo dos espinélios, sendo ele um espinélio invertido, onde o cátion Ti⁴⁺ encontra-se no sítio octaédrico do cristal e o Zn²⁺ ocupando tanto o sítio octaédrico, quanto o tetraédrico formando o composto Zn_{2-x}(Ti,Zn_x)O₄.

Após a síntese do precursor do titanato de zinco foram realizadas duas caracterizações com o mesmo: difração de raios X e análises térmicas simultâneas. No difratograma do precursor (Figura 42) observam-se picos de difração referentes ao hidroxissulfato de zinco (▲) (Zn₄SO₄(OH)₆·4H₂O) (JCPDS #39-0688) e ao hidroxinitrato de zinco (•) (Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O) (JCPDS #24-1460), entretanto não foram encontrados

picos de difração referentes a compostos contendo titânio, devido a formação de oxihidróxido de titânio amorfo ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) (Eq. 10) [Simakov, 2007] [Zeng, 2016].

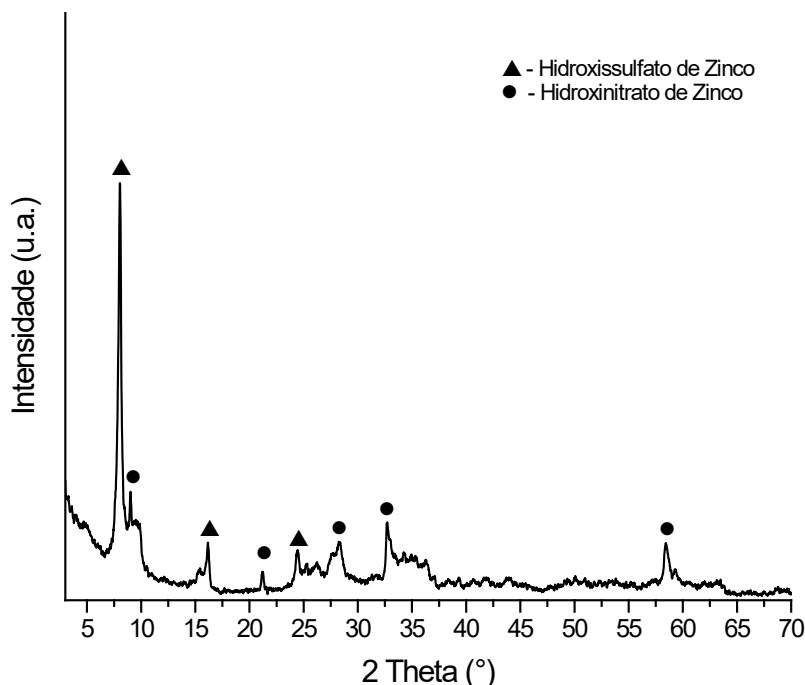
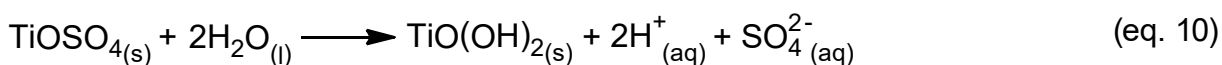
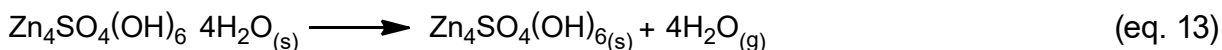
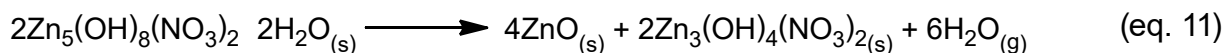


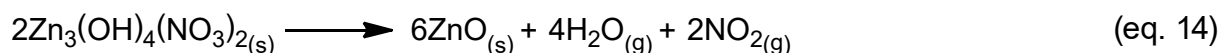
Figura 42. DIFRATOGRAMA DO PRECURSOR DO Zn_2TiO_4 .

Após definir as estruturas cristalinas presentes no precursor, o mesmo foi submetido a análises térmicas simultâneas (TGA-DTG) (Figura 43). Na análise térmica observam-se quatro eventos térmicos:

1. 25 °C – 205 °C: desidratação e desidroxilação do HNZ (eq. 11) [Biswick, 2006], conversão do $\text{TiO}(\text{OH})_2$ em TiO_2 (eq. 12) [Budigi, 2015] e desidratação do HSZ (eq. 13) [Moezzi, 2013] com perda de massa de 9%;



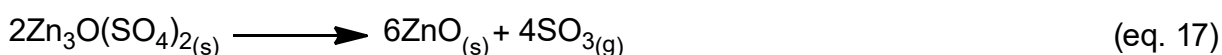
2. 205 °C – 450 °C: completa conversão do HNZ a óxido de zinco (eq.14) [Biswick, 2006] e desidroxilação do HSZ formando o oxissulfato de zinco ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$) (eq. 15) [Moezzi, 2013] com perda de massa de 6%;



3. 450 °C – 700 °C: reação entre TiO_2 obtido a partir do $\text{TiO}(\text{OH})_2$ com o ZnO obtido a partir da degradação do HNZ e do HSZ formando o Zn_2TiO_4 (eq.16) [Budigi, 2015] com perda de massa de 0,3%;



4. 700°C – 1000 °C: perda de SO_3 gasoso na degradação do $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (eq. 17) [Moezzi, 2013] com perda de massa de 6%.



Não foi possível o cálculo teórico de perda de massa por não ser conhecido as quantidades de HNZ e HSZ presentes na mistura.

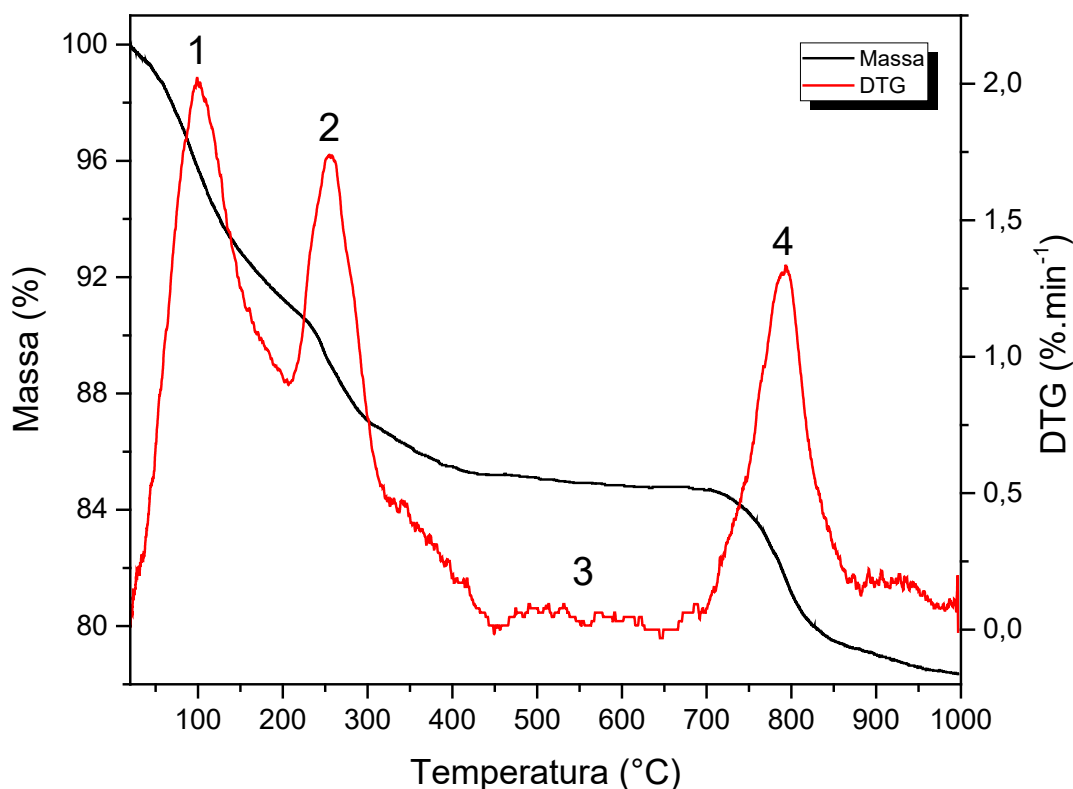


Figura 43. CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA DO PRECURSOR.

Então, para definir a estrutura cristalina dos compostos gerados a partir de 700 °C foram obtidos difratogramas dos compostos sintetizados à 700 °C e 950 °C (devido a limitação de temperatura da mufla) (Figura 44). Através dos picos de difração obtidos verificou-se a presença de titanato de zinco (Zn_2TiO_4) (JPCDS #86-0158) a partir da temperatura de 700 °C, assim como constatado através das análises térmicas simultâneas. No composto sintetizado à 700 °C foram observados também picos de difração indexáveis à carta cristalográfica do $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (*) (JPCDS #86-0158).

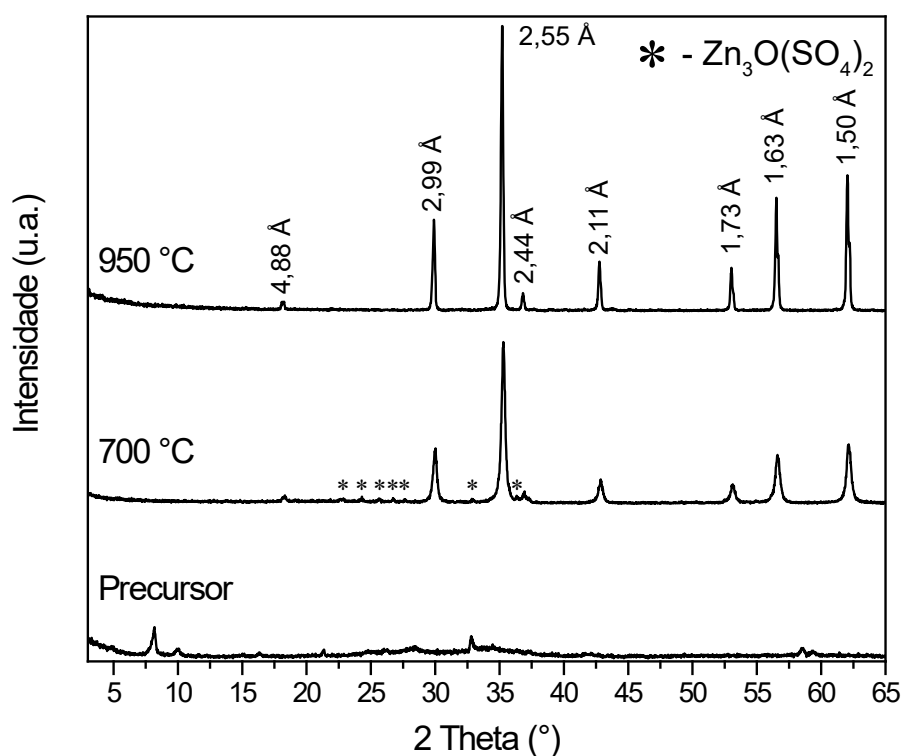


Figura 44. DIFRATOGRAMA DO Zn_2TiO_4 SINTETIZADO À 700 E 950 °C.

Na caracterização por espectroscopia de infravermelho (Figura 45) foram observadas bandas referentes aos modos vibracionais atribuídos ao estiramento da ligação Ti–O localizadas em 1108 e 587 cm^{-1} [Budigi, 2015].

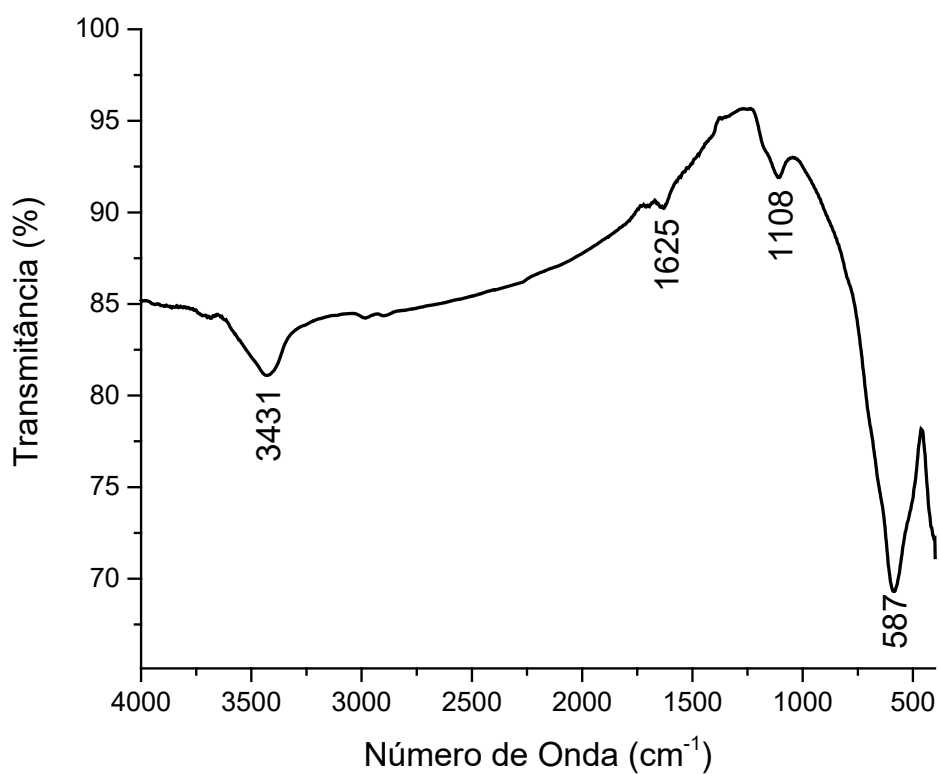


Figura 45. ESPECTRO IV DO Zn_2TiO_4 SINTETIZADO À 950 °C.

Ao analisar a morfologia do material obtido via MEV (Figura 46) verificou-se que todas as partículas apresentavam um hábito octaédrico, condizente ao hábito dos espinélios, e diversos tamanhos que vão da escala nanométrica até a escala micrométrica.

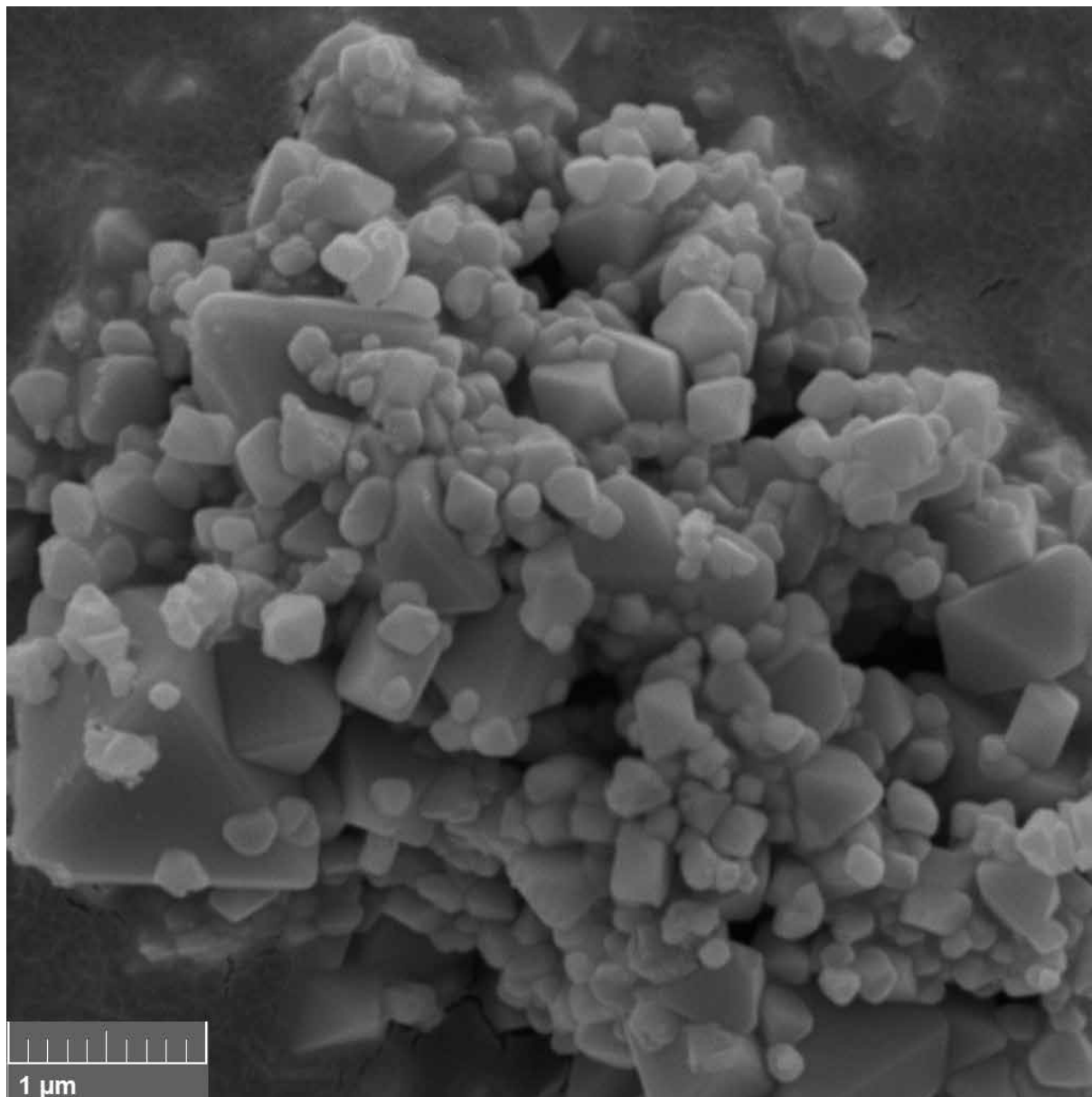


Figura 46. MICROGRAFIA MEV DO Zn_2TiO_4 (AMPLIAÇÃO 50kX)

5.4.3.1. Atividade fotocatalítica do composto $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4$

Inicialmente, o *band gap* óptico do material foi determinado graficamente, a partir do respectivo espectro de refletância difusa (Figura 47). Utilizando-se ajuste pela função de Kubelka-Munk, foi determinado um valor de 3,72 eV, que não é menor que o valor energético da radiação UV emitida pela lâmpada [Houas, 2001] [Zhao, 2004] [Orellana, 2016]. Devido a este valor energético entre os orbitais de fronteira (HOMO –

LUMO), não foi possível a formação do par elétron-lacuna, responsável pela atividade fotocatalítica, inviabilizando a degradação fotocatalítica do corante modelo (Figura 48).

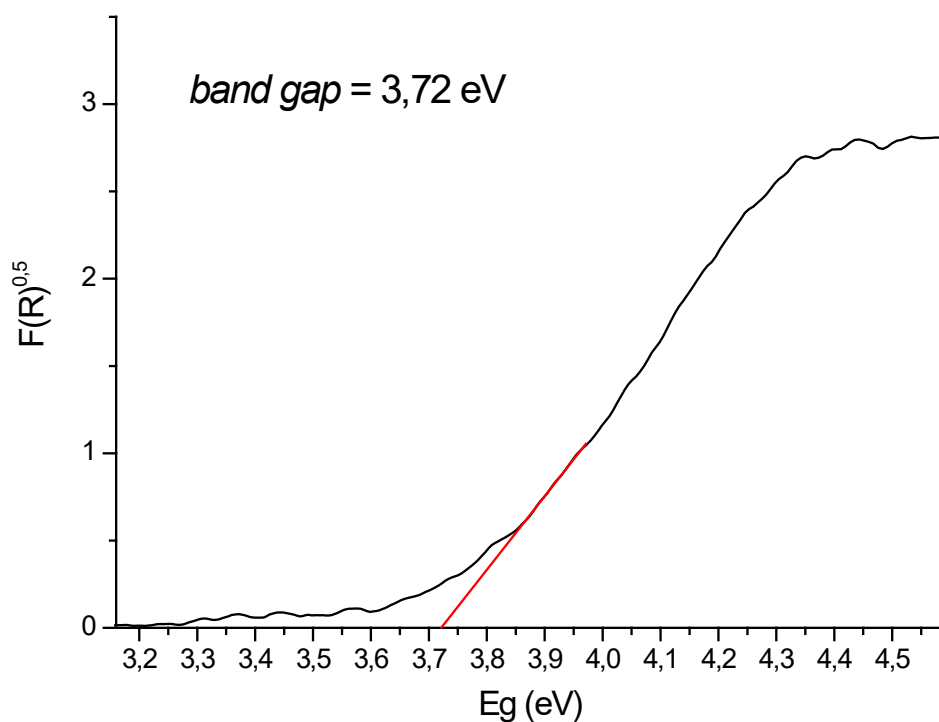


Figura 47. GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DO Zn_2TiO_4

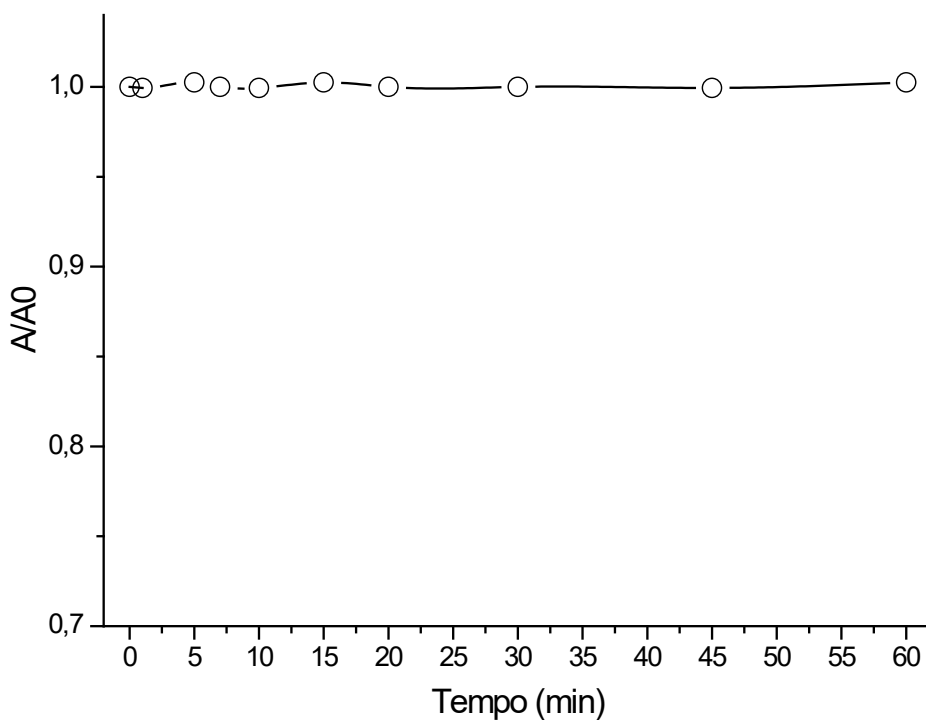


Figura 48. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO (RB5) (CONDIÇÕES: 50 mg DE Zn_2TiO_4 , 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L⁻¹ pH 7,01 DE RB5).

5.4.4. $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ a partir do HNZ e do TiOSO_4

No intuito de sintetizar um nanocomposto contendo uma combinação entre semicondutores (ZnO e Zn_2TiO_4) e um sequestrante de elétrons ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$), para evitar a recombinação do par elétron-lacuna *in situ*, o hidroxinitrato de zinco foi utilizado como suporte para a imobilização de um precursor de dióxido de titânio (TiOSO_4), de maneira a viabilizar, após calcinação, a formação dos compostos supramencionados.

Inicialmente, o hidroxinitrato de zinco foi preparado pelo método de precipitação, sendo positivamente caracterizado por DRX (Figura 49), de acordo com a carta JCPDS #24-1460. Após adição de TiOSO_4 foi observada a diminuição do plano (200) e o desaparecimento do plano (400), assim como o surgimento de um pico de difração referente ao aumento do espaço interlamelar ($d=11.02 \text{ \AA}$), que pode ser atribuído à troca de nitrato por sulfato. Adicionalmente, observou-se o surgimento de novos picos de difração, os quais foram indexados como HSZ (JCPDS #39-0688). Na análise deste segundo difratograma não foi possível a observação de picos de difração referentes a compostos contendo titânio, devido a formação de oxihidróxido de titânio amorfo [Simakov, 2007] [Zeng, 2016].

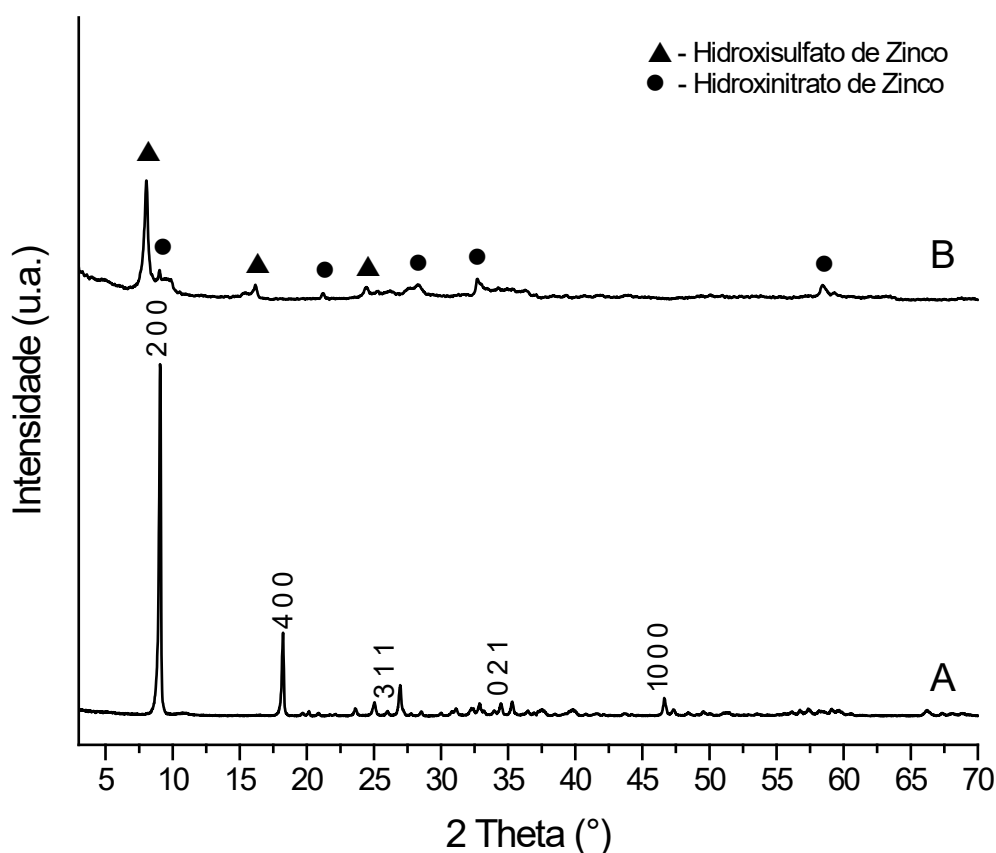


Figura 49. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZ (A) E HNZ + TiOSO_4 (B).

Para verificar a temperatura necessária para a formação de titanato de zinco sob forma de espinélio invertido, foram utilizadas as técnicas de TGA/DSC.

De acordo com os resultados da análise termogravimétrica (TGA), a mistura HNZ/TiOSO₄ (Figura 50) apresenta quatro eventos térmicos, muito semelhantes aos do precursor do Zn₂TiO₄. O primeiro (25-220 °C) correspondente à dessorção de moléculas de água ligadas à superfície do material, no caso do hidroxissulfato de zinco [Moezzi, 2013], e à reação de desidroxilação do HNZ, que origina um efeito endotérmico em 217 °C [Biswick, 2006] e a decomposição térmica do TiO(OH)₂ [Budigi, 2015]. O segundo evento (220-360 °C) apresenta efeitos endotérmicos em 301 e 357 °C e corresponde à desidroxilação do HSZ [Moezzi, 2013] e à eliminação de compostos voláteis do HNZ, bem como a sua transformação em ZnO [Biswick, 2006], ambos com perda de massa da ordem de 8%. O terceiro evento térmico, registrado entre 360 e 700 °C, mostra uma insignificante perda de massa (0,7%), o que é atribuído à liberação de água residual adsorvida pelo TiO₂ e à formação da estrutura cristalina do titanato de zinco (Zn₂TiO₄) [Budigi, 2015], resultando em 16% de Zn₂TiO₄ em relação ao ZnO e 11% em relação à mistura. Nesta etapa observou-se um efeito endotérmico em 528 °C referente à formação da estrutura do Zn₂TiO₄. Finalmente, o quarto evento térmico ocorre no intervalo entre 700 e 1000 °C, sendo atribuído à decomposição do Zn₃O(SO₄)₂, formando ZnO e SO₃, sendo observado uma perda de massa da ordem de 9% ao final da análise térmica [Moezzi, 2013], que correspondente ao SO₃ liberado.

De acordo com estes antecedentes, o teor de Zn₂TiO₄ na mistura corresponde a aproximadamente 13%.

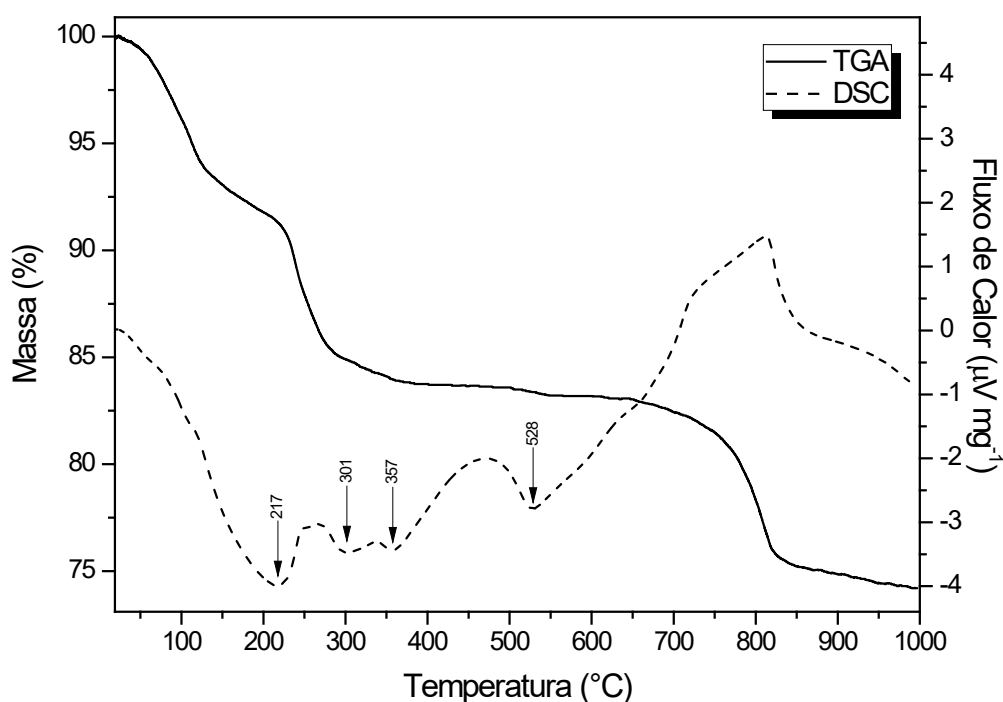


Figura 50. CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA DA MISTURA HNZ/TiOSO₄.

Tendo em vista que o objetivo deste trabalho é a produção de uma mistura de um óxido semiconductor, um espinélio invertido e um sequestrante de elétrons, a temperatura do tratamento térmico do material foi fixada em 700 °C, temperatura em que o titanato de zinco já está formado [Yang, 1996].

Assim como esperado a partir do estudo das curvas de análise térmica, a caracterização por DRX do material obtido por calcinação a 700 °C evidenciou picos característicos do sistema cristalino cúbico com hábito octaédrico do titanato de zinco (JPCDS #86-0158) e do sistema cristalino hexagonal do óxido de zinco (JPCDS #76-0704). Os picos restantes são indexáveis ao $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (JPCDS #86-0158) com estrutura pouco cristalina (Figura 51).

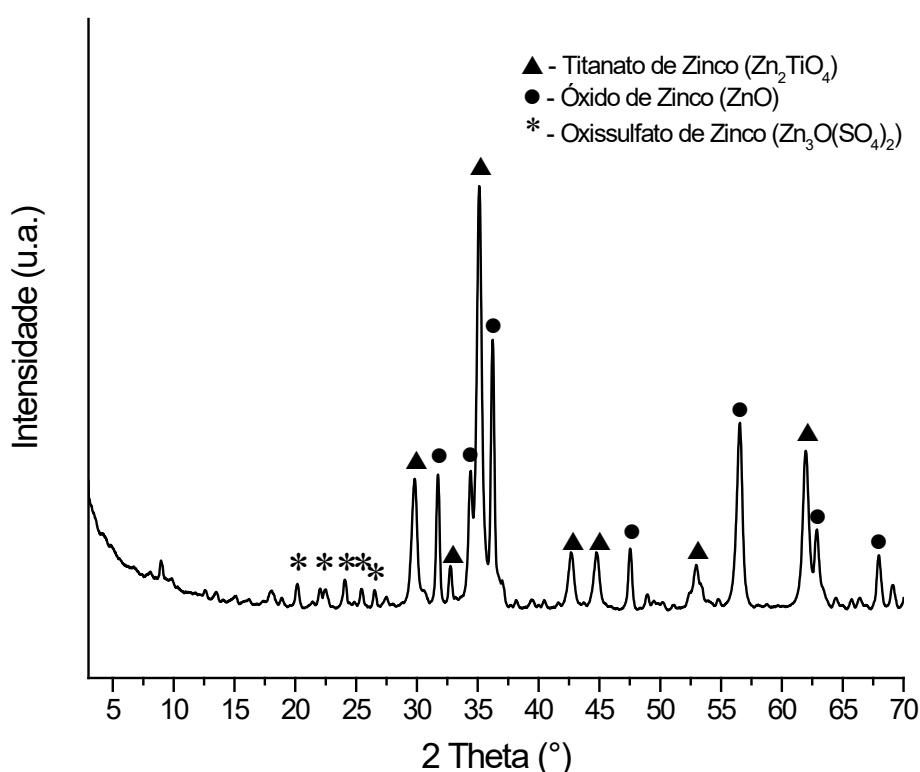


Figura 51. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

Na caracterização por espectroscopia infravermelha (Figura 52) foram observadas 4 bandas referentes aos modos vibracionais atribuídos ao ânion sulfato ligado a cátions Zn^{2+} [Moezzi, 2013]. O primeiro modo vibracional (1224 cm^{-1}) foi associado ao estiramento assimétrico da ligação $\text{S}=\text{O}$, o segundo (1172 cm^{-1}) ao estiramento simétrico da ligação $\text{S}=\text{O}$, o terceiro (1100 cm^{-1}) ao estiramento assimétrico da ligação $\text{S}-\text{O}$ e o quarto (989 cm^{-1}) ao estiramento simétrico desta mesma ligação [Yamaguchi, 1986]. As bandas localizadas em 599 e 510 cm^{-1} são associadas ao estiramento da ligação $\text{Ti}-\text{O}$, enquanto a banda localizada em 434 cm^{-1} foi associada ao estiramento da ligação $\text{Zn}-\text{O}$ [Budigi, 2015].

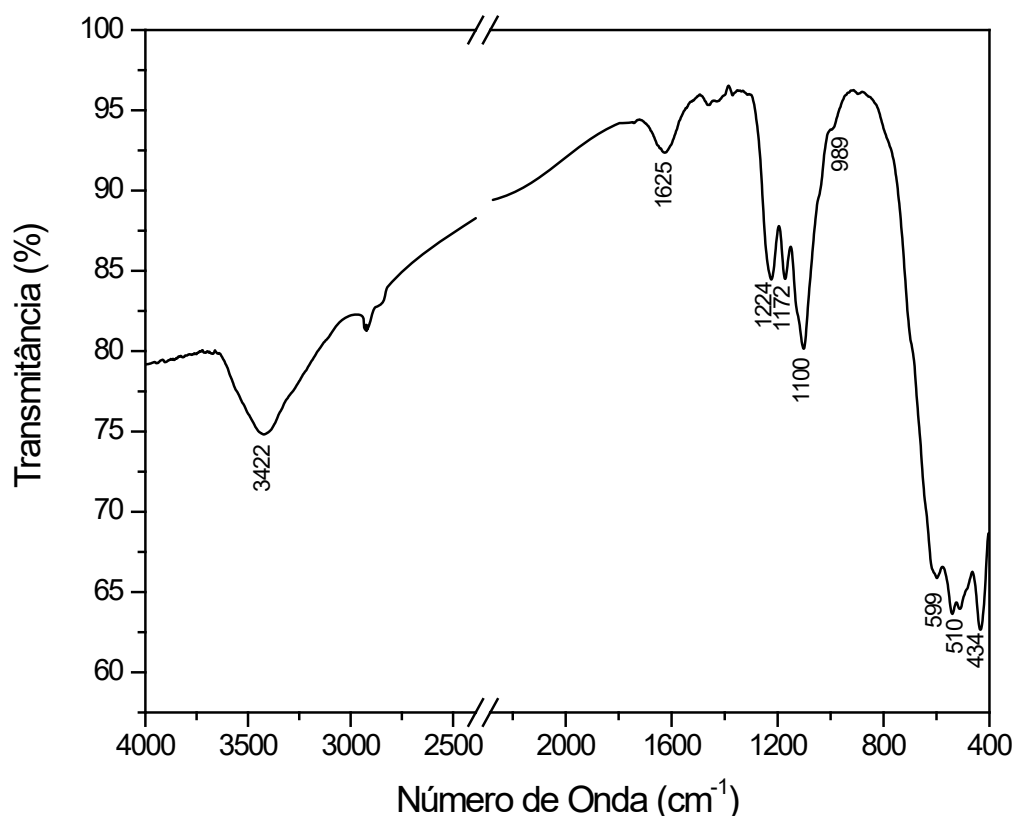


Figura 52. ESPECTROS IV DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

Na caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas as micrografias apresentadas nas Figuras 53A e 54A e os sinais de difração de elétrons em área selecionada (SAED) apresentados nas Figuras 53B e 54B. Na primeira imagem SAED (Figura 53B) são destacados os spots característicos da estrutura de espinélio invertido do Zn_2TiO_4 (JPCDS #86-0158), representados pelos planos cristalográficos (200), (010) e (210), referentes às distâncias interplanares 3,00 Å, 5,09 Å e 2,69 Å, respectivamente, mostrando que o cristal, do grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, foi observado segundo a direção cristalográfica c e foi somente observado o sítio octaédrico devido à ausência do plano (100), que passa pela estrutura tetraédrica do composto, na micrografia de difração localizada na Figura 53B [Uberuaga, 2015] [Liu, 2013] [Wang, Y., 2012] [Sickafus, 1999] [Petrov, 1987].

Na segunda imagem SAED (Figura 53B) foi possível verificar os planos cristalográficos do ZnO (JPCDS #76-0704), indicativos dos planos cristalográficos (100) e (200) referentes às distâncias interplanares 2,82 Å e 1,41 Å, respectivamente, representando que o cristal foi observado segundo a direção cristalográfica c , visto que o ZnO não apresenta planos cristalográficos (0 k 0).

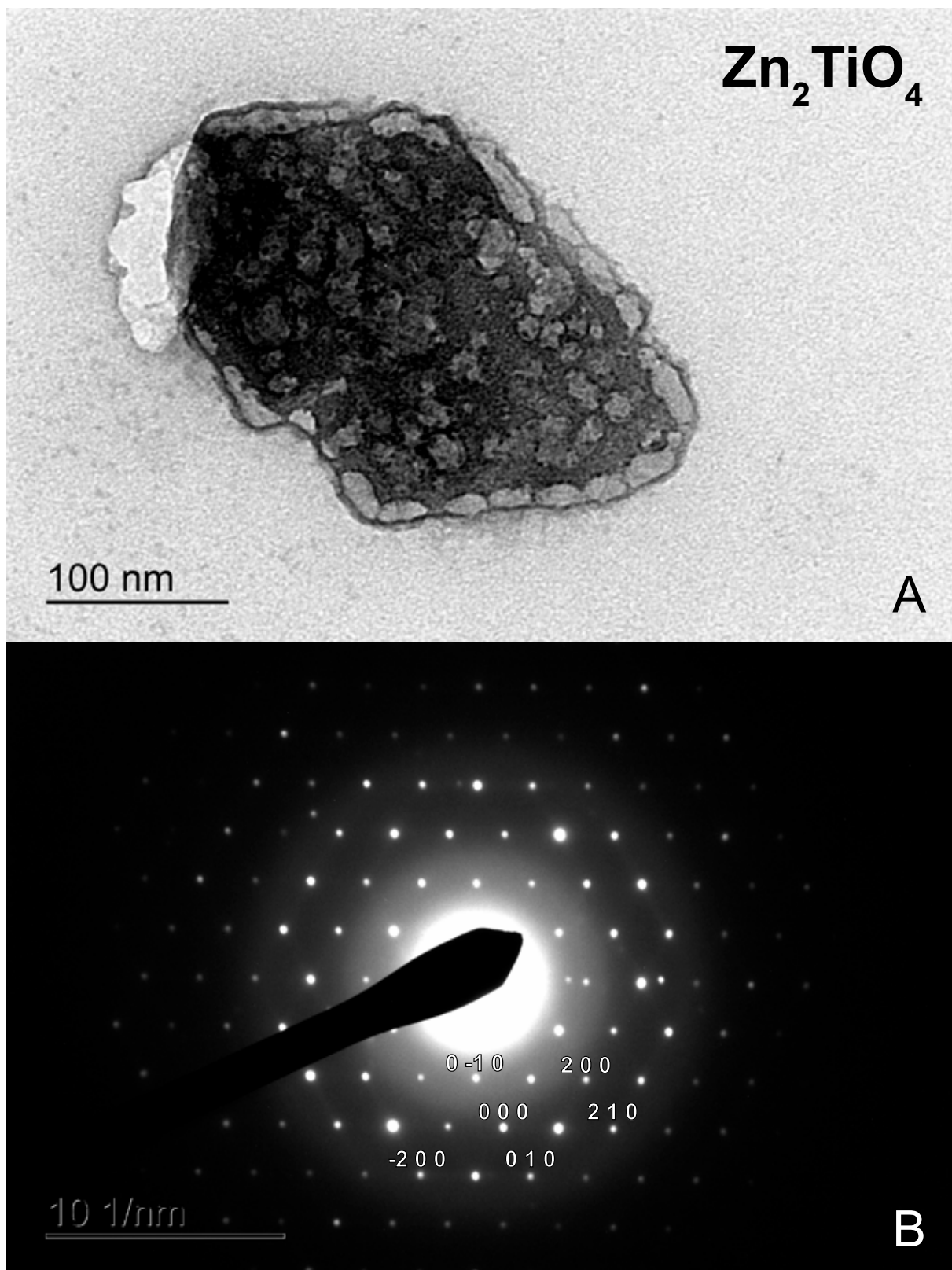


Figura 53. MICROGRAFIAS MET E SAED DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

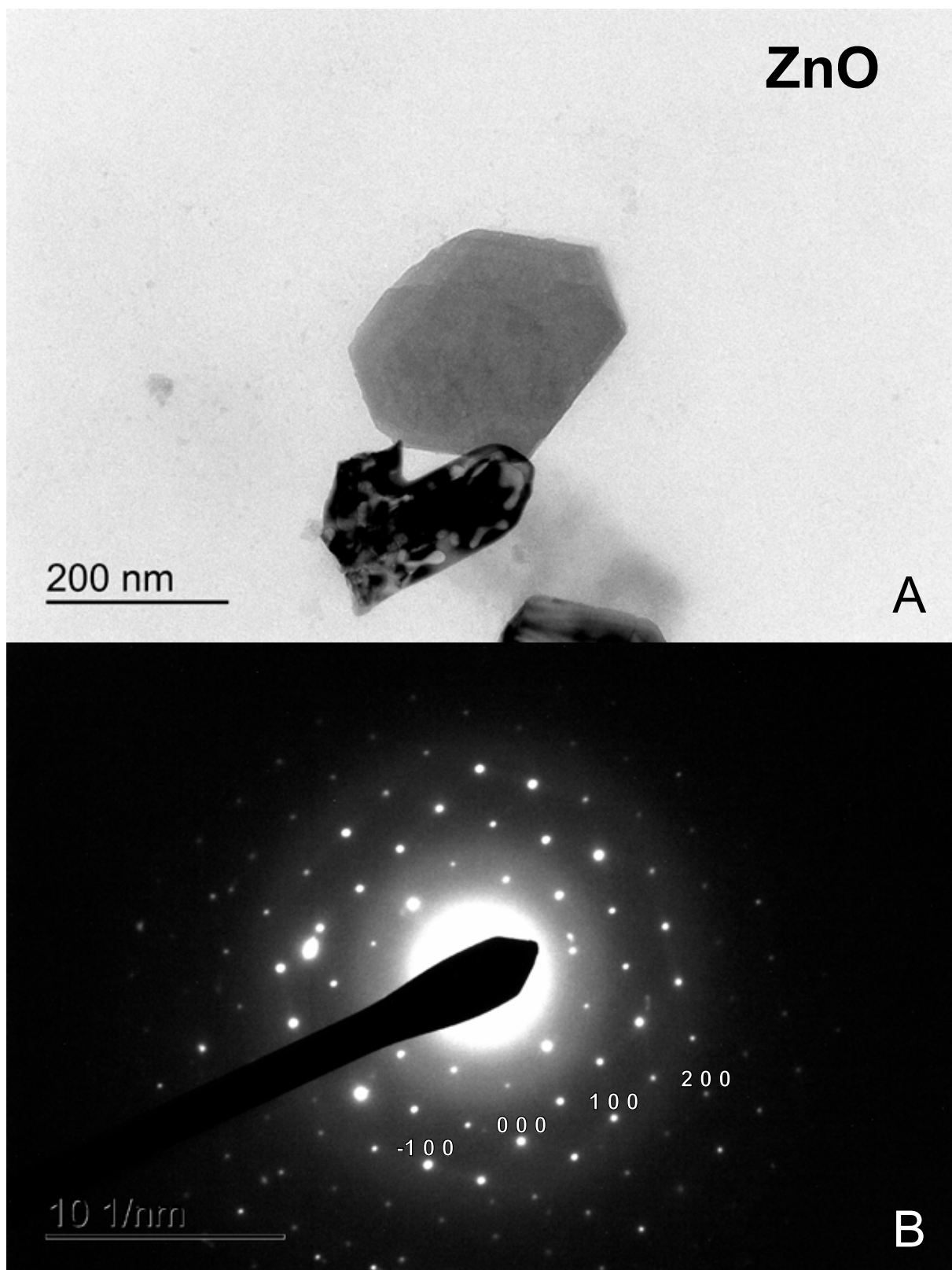


Figura 54. MICROGRAFIAS MET E SAED DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram observadas duas morfologias distintas, estruturas tubulares (Figura 55A e 55B) e estruturas granulares (Figura 55C). Os mapas de EDS (Figura 55E e 55F), sugerem

que as estruturas tubulares correspondem ao ZnTi_2O_4 [Lim, 2017] [Jagtap, 2013] [Park, 2007] [Darzi, 2009] e as estruturas granulares correspondem ao ZnO [Watanabe, 1993] [Lew, 1992].

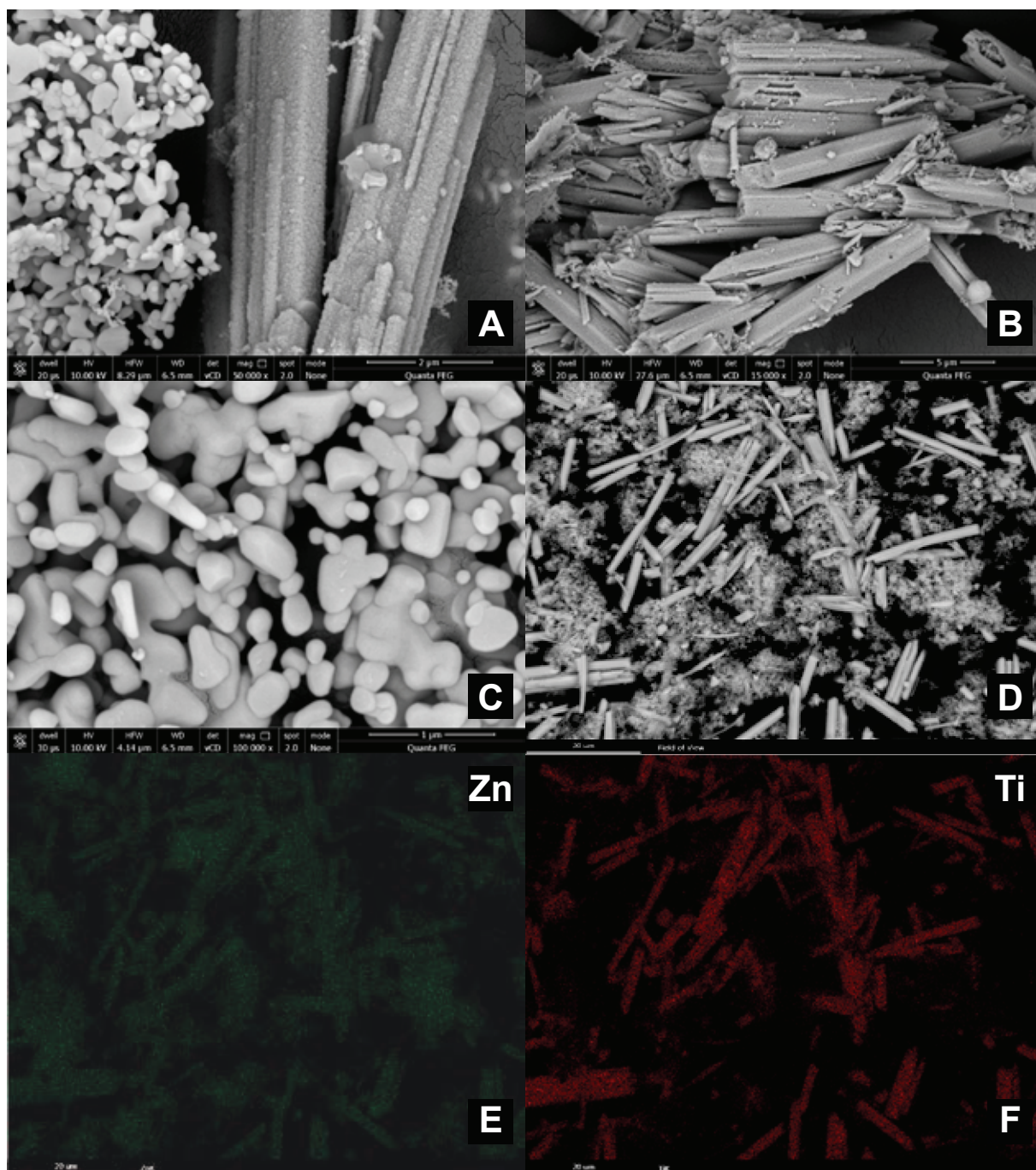


Figura 55. MICROGRAFIAS MEV DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ COM AMPLIAÇÕES DE: 50kX (A), 15kX (B) E 100kX (C); MICROGRAFIAS DE MAPEAMENTO EDS DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (D, E, F).

Estudos complementares realizados por espectroscopia Raman (Figura 56) evidenciaram dez modos vibracionais. Os modos vibracionais A_1 (2LO) (1009 cm^{-1}), E_2 (High) (392 cm^{-1}) e E_2 (Low) (177 cm^{-1}) são atribuídos somente ao ZnO, comprovando informação apresentada no difratograma de raios X apresentado na Figura 51. Os modos vibracionais E_g (471 cm^{-1}), F_{2g}^1 (345 cm^{-1}), F_{2g}^2 (316 cm^{-1}) e F_{2g}^3 (234 cm^{-1}) correspondem ao sítio octaédrico do Zn_2TiO_4 que apresenta átomos metálicos de titânio e zinco, enquanto que os modos vibracionais A_{1g} (715 cm^{-1}), $2B_{1g}$ (618 cm^{-1}) e E_g (266 cm^{-1}) são relativos às ligações Ti–O presentes no sítio tetraédrico do titanato de zinco, descrevendo desta forma que não fora formado ZnTiO_3 [Pineda, 1997] [Mei, 2006], comprovando as técnicas de EDS e TGA.

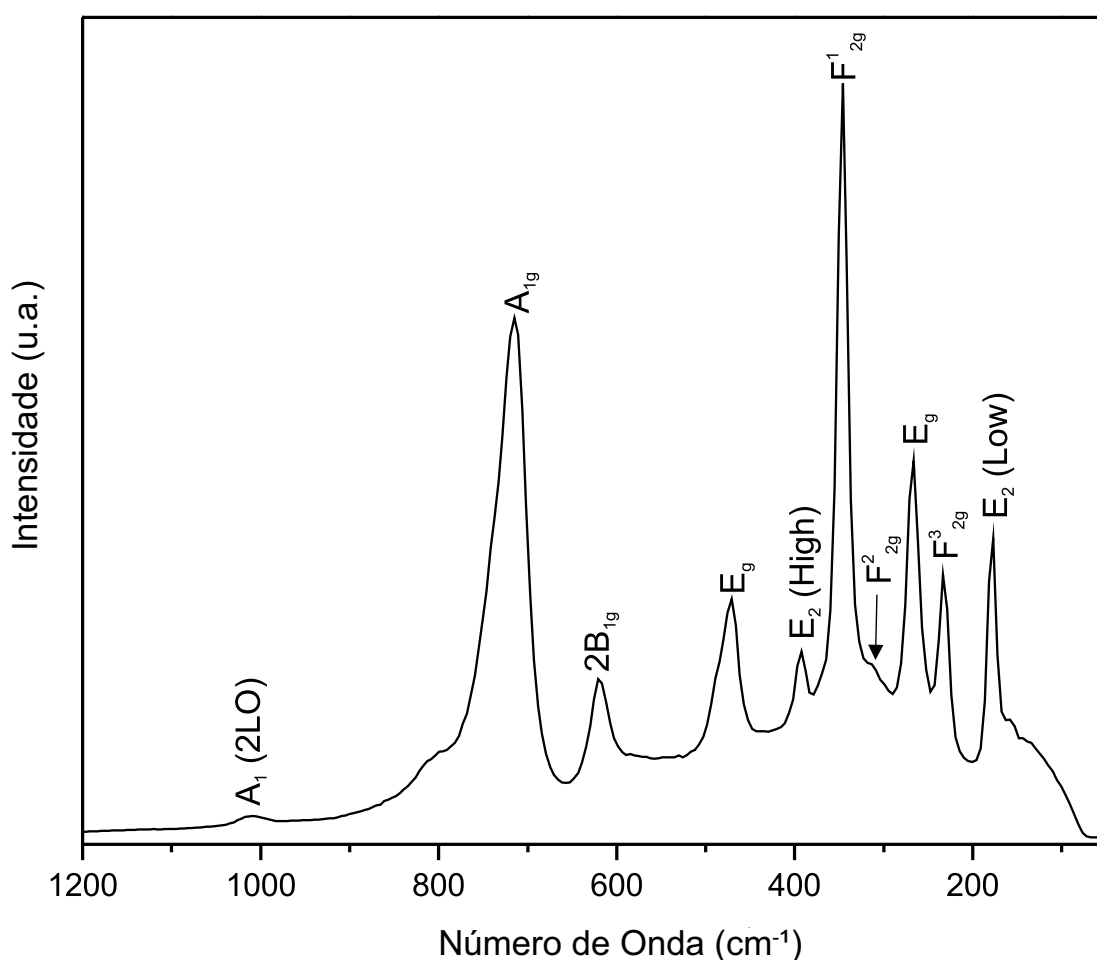


Figura 56. ESPECTROS RAMAN DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

Inicialmente, o *band gap* óptico dos materiais foi determinado graficamente, a partir dos respectivos espectros de refletância difusa (Figura 57). Utilizando-se ajuste pela função de Kubelka-Munk, foi determinado um valor de 3,20 eV para a associação $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, que é bastante próximo ao *band gap* do dióxido de titânio na fase anatase [Houas, 2001] [Zhao, 2004] [Orellana, 2016]. Estima-se que este baixo valor seja devido ao excesso de ZnO na mistura, o que impede a observação de *band*

gap secundários que possam redundar em sinergismo entre ambos materiais [Mayén, 2007] [Bedja, 1995].

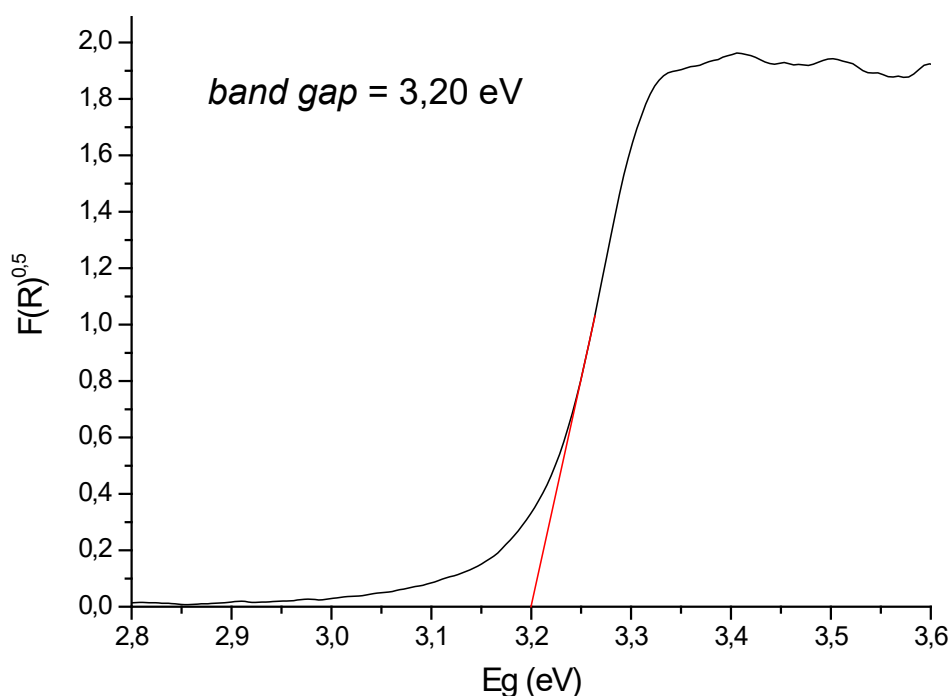


Figura 57. ESPECTROS ERD DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$

A performance fotocatalítica deste material foi avaliada frente a soluções aquosas do corante preto reativo 5 (Figura 11), observando-se uma rápida degradação dos grupos cromóforos responsáveis pela cor ($\lambda=600$ nm), uma degradação praticamente completa dos sinais que caracterizam a estrutura aromática ($\lambda=300$ nm) e uma remoção bastante significativa da área espectral integrada (200-800 nm) (Figura 58), o que sugere expressiva degradação fotocatalítica do corante. O sinal residual observado após 60 minutos de tratamento provavelmente seja decorrente de ácidos carboxílicos de cadeia curta, de maior resistência à degradação por fotocatalise [Aguedach, 2005].

Geralmente assume-se que a degradação fotocatalítica ocorre mediante a presença de radicais hidroxila que reage rapidamente com grupos aromáticos por adição a duplas ligações. Segundo Song e colaboradores [Song, 2007], a degradação do corante RB5 se inicia pela clivagem homolítica das ligações carbono-nitrogênio, provocando sua descoloração e a formação de derivados de naftaleno e benzeno que são degradados via lacunas fotogeradas (h^+) e radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Objetivando estudar como se processou a degradação do corante modelo foram utilizados agentes sequestrantes (t-butanol para radicais hidroxila e oxalato para lacunas fotogeradas) que foram comparadas com um padrão sem a presença de sequestrantes (Figura 59). A constante cinética de degradação observada na presença de t-butanol ($0,073 \text{ min}^{-1}$) foi muito próxima da observada no padrão ($0,065 \text{ min}^{-1}$), sugerindo que o mecanismo

fotocatalítico, utilizando o compósito, não ocorre via radical hidroxila, por outro lado, observou-se uma significativa inibição do processo fotocatalítico na presença de oxalato ($0,014 \text{ min}^{-1}$), sugerindo uma forte contribuição de lacunas foto geradas, assim como já relatado na literatura [Sun, J., 2013].

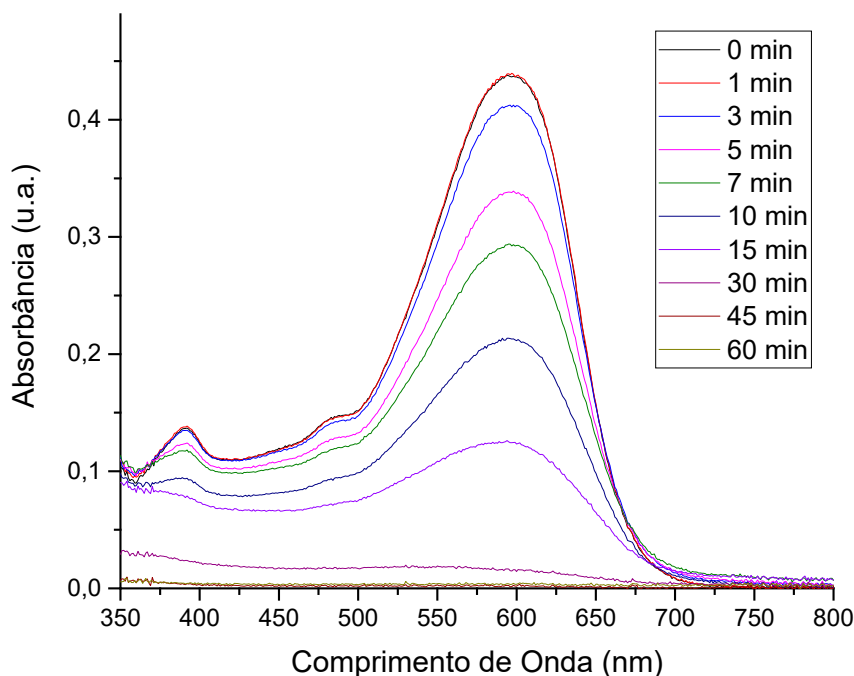


Figura 58. ESPECTROS DE UV-VIS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO (CONDIÇÕES: 50 mg DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L^{-1} pH 7,03 DE RB5).

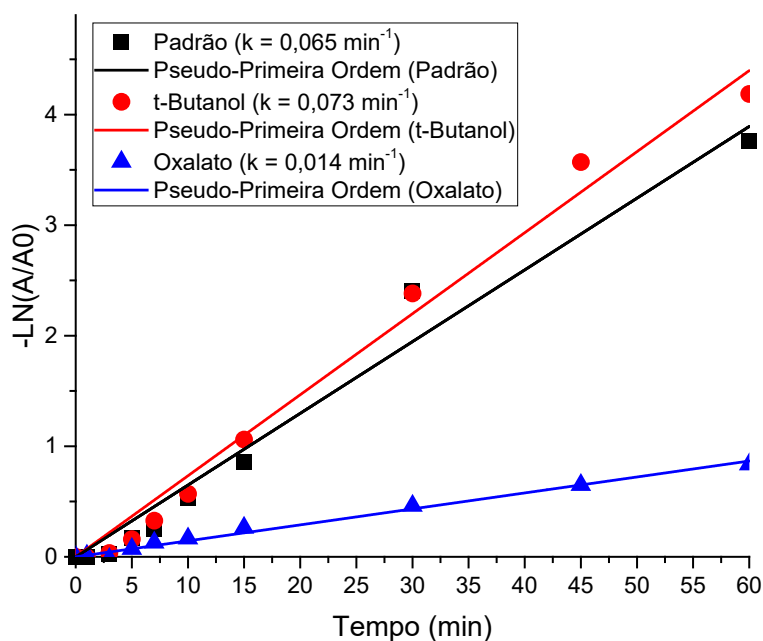


Figura 59. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE AGENTES SEQUESTRANTES (CONDIÇÕES: 50 mg DO COMPÓSITO $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L^{-1} pH 7,03 DE RB5).

Nas condições nas quais foram realizados os estudos de fotodegradação (pH 7), o material sintetizado apresentou uma adsorção menor que 5%, entretanto, apresentou uma quase completa degradação do corante modelo (Figura 58). Com base nestes antecedentes foi realizado um estudo de ciclos fotocatalíticos. Nas condições de trabalho, a degradação do corante foi praticamente completa no primeiro ciclo de tratamento (96,5%), reduzindo para 83,3% no segundo ciclo, para 77,9% no terceiro ciclo e para 67,3% no quarto ciclo de reutilização (Figura 60). A diminuição da capacidade de degradação durante os ciclos de reutilização é explicada pela presença de subprodutos que apresentam absorção na região ultravioleta (ácidos carboxílicos) e se acumularam durante o processo.

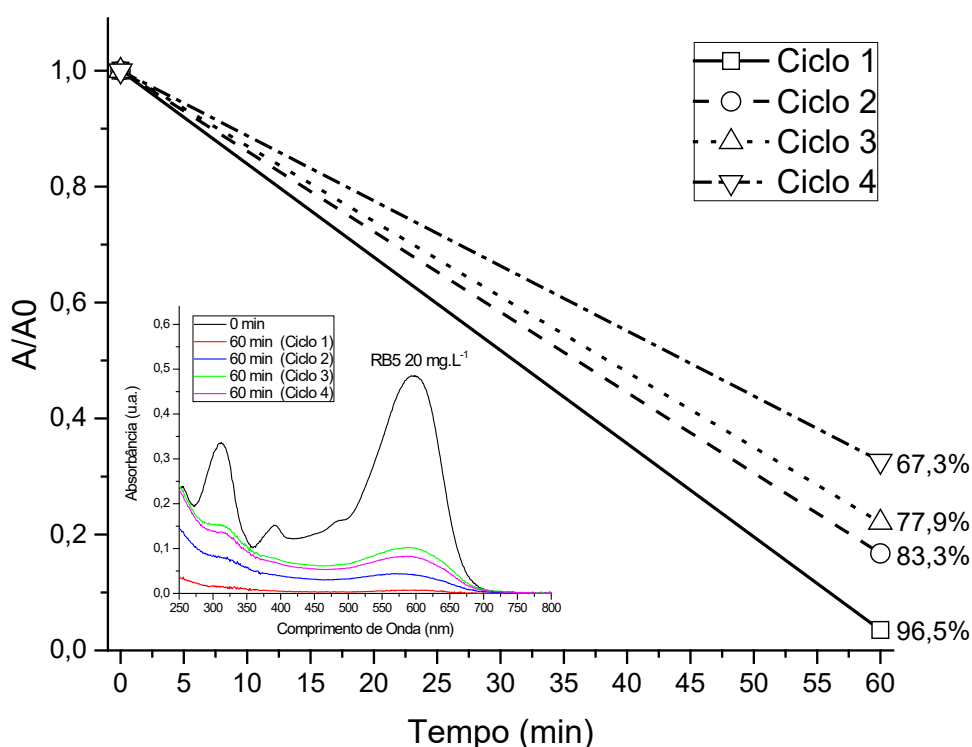


Figura 60. PERFORMANCE FOTOCATALÍTICA DO COMPÓSITO $\text{ZnO/Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ EM CICLOS DE REUSO.

5.4.5. Diferentes proporções da mistura $\text{ZnO/Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$

Objetivando aumentar a quantidade relativa de Zn_2TiO_4 na mistura, novas sínteses foram realizadas, utilizando-se diversas quantidades do precursor de Ti. O material preparado a partir de HNZ foi denominado de amostra A1C, enquanto que as amostras A2C, A3C, A4C e A5C, correspondem a sínteses realizadas na presença de quantidades crescentes de TiOSO_4 (0,25 g, 0,5 g, 0,75 g e 1,00 g).

O material preparado na ausência de TiOSO_4 (A1C) se apresenta na forma de cristais com bordas arredondadas (Figura 66A), formando placas constituídas de zinco e oxigênio (Figura 61).

As amostras 2 a 5 apresentam o mesmo tipo de partículas que a amostra anterior, as quais são formadas de Zn e O, assim como estruturas tubulares formadas por nanocristais que, de acordo com os mapas de EDS, são formadas por zinco, titânio e oxigênio. Além disso, se observam placas contendo zinco, enxofre e oxigênio (Figuras 62-65). A principal diferença entre estas amostras está representada pelo aumento de estruturas tubulares conforme se aumenta a proporção de TiOSO_4 e pelo proporcional aumento das placas contendo enxofre.

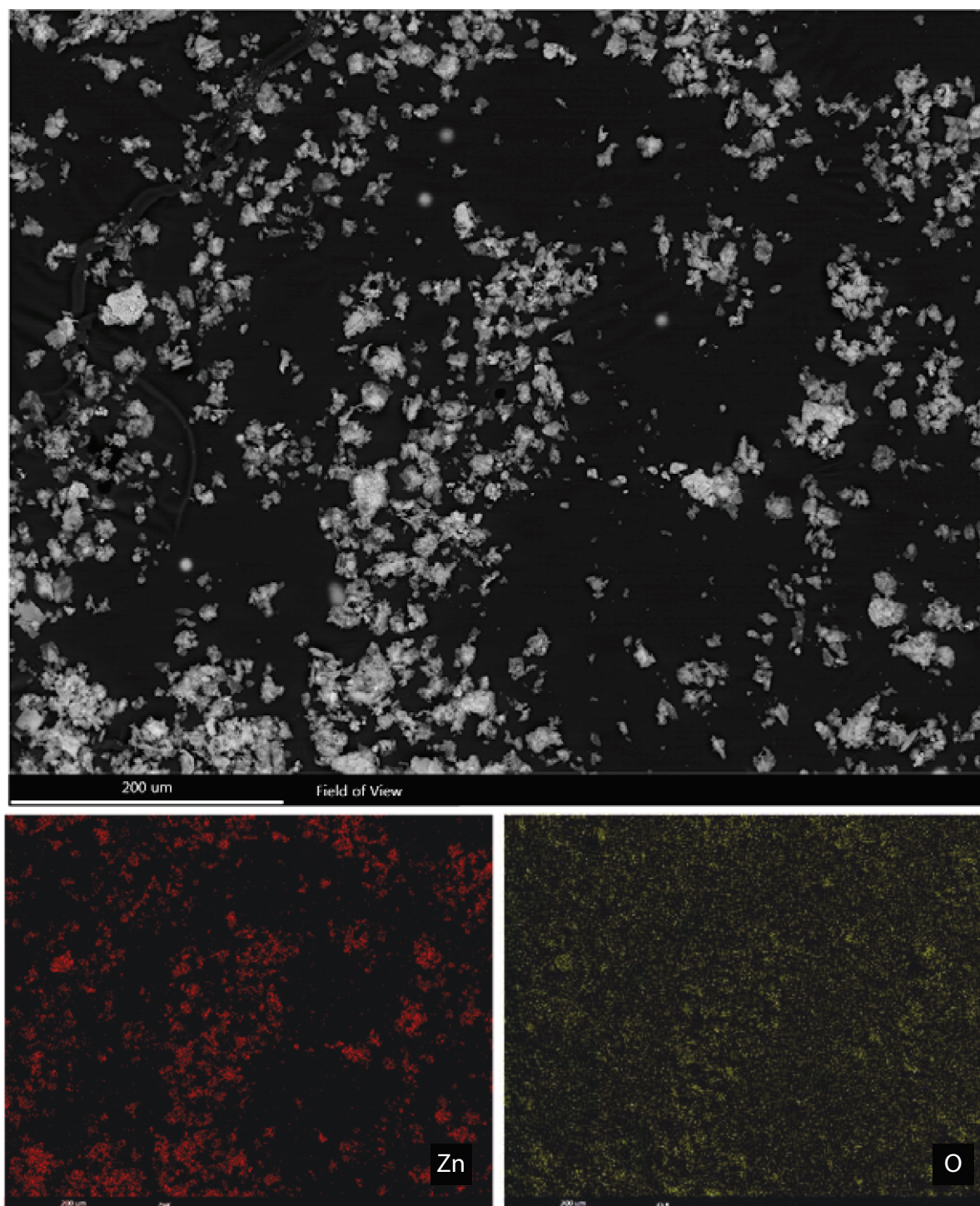


Figura 61. MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A1C.

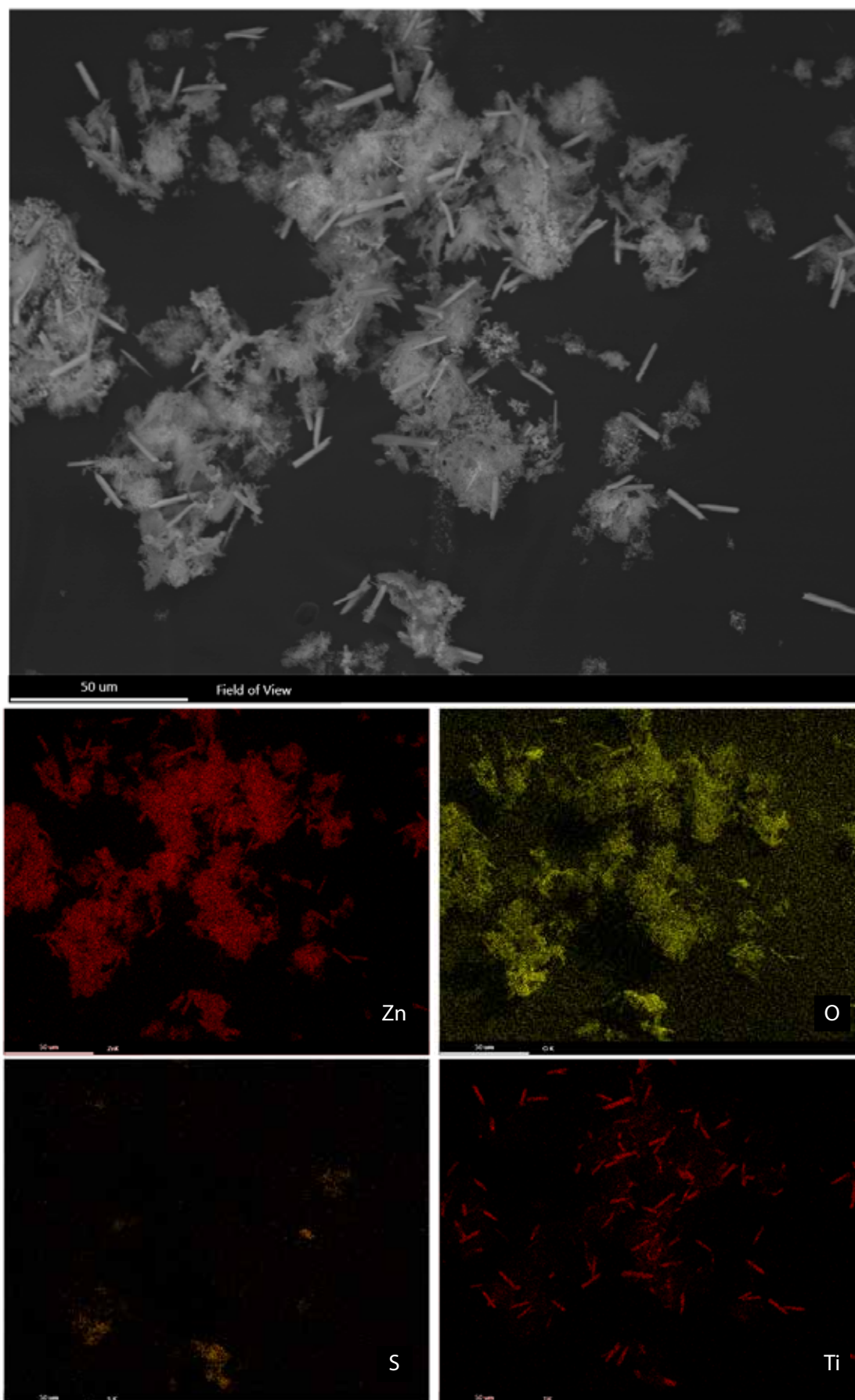


Figura 62. MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A2C.

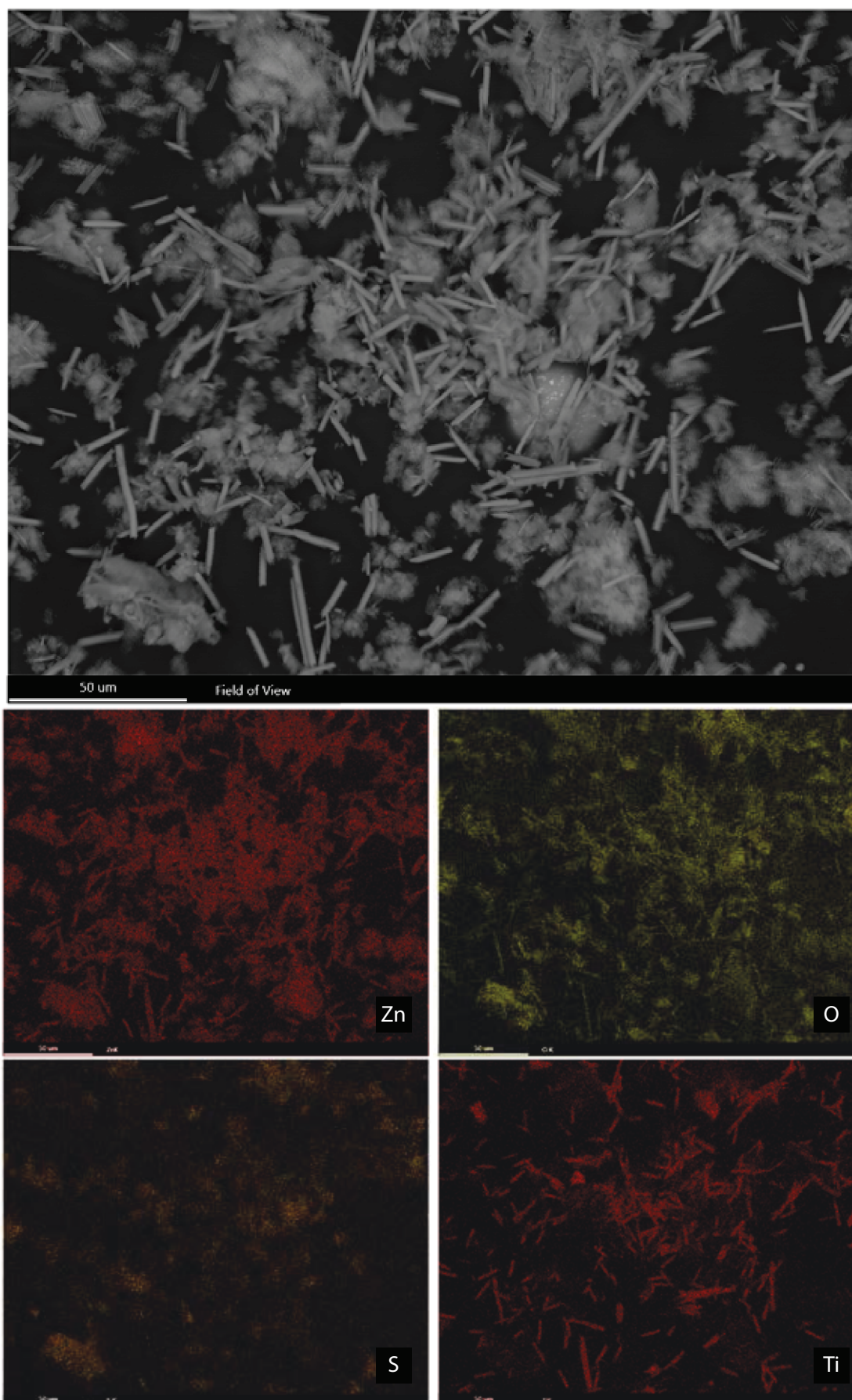


Figura 63. MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A3C.

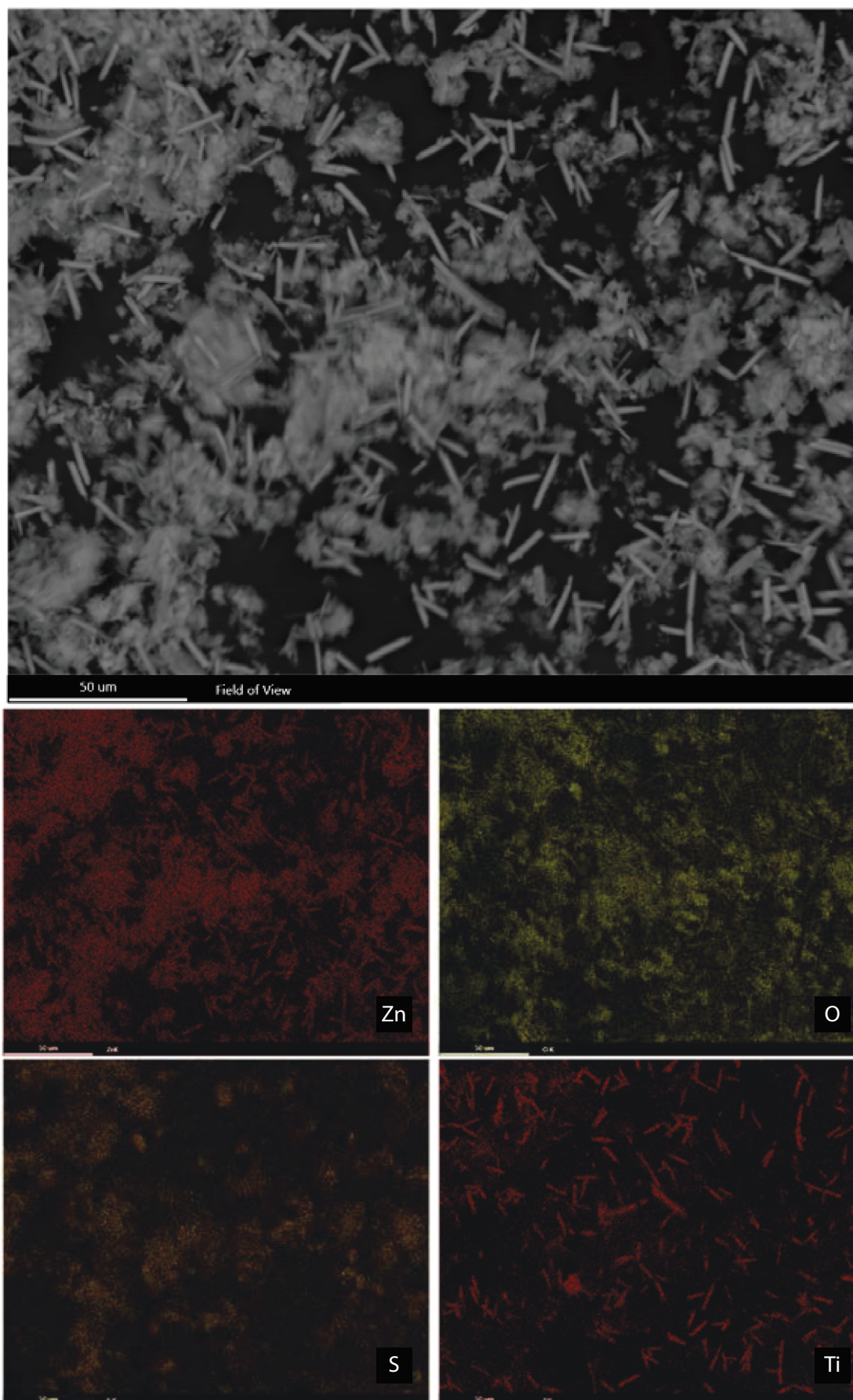


Figura 64. MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A4C.

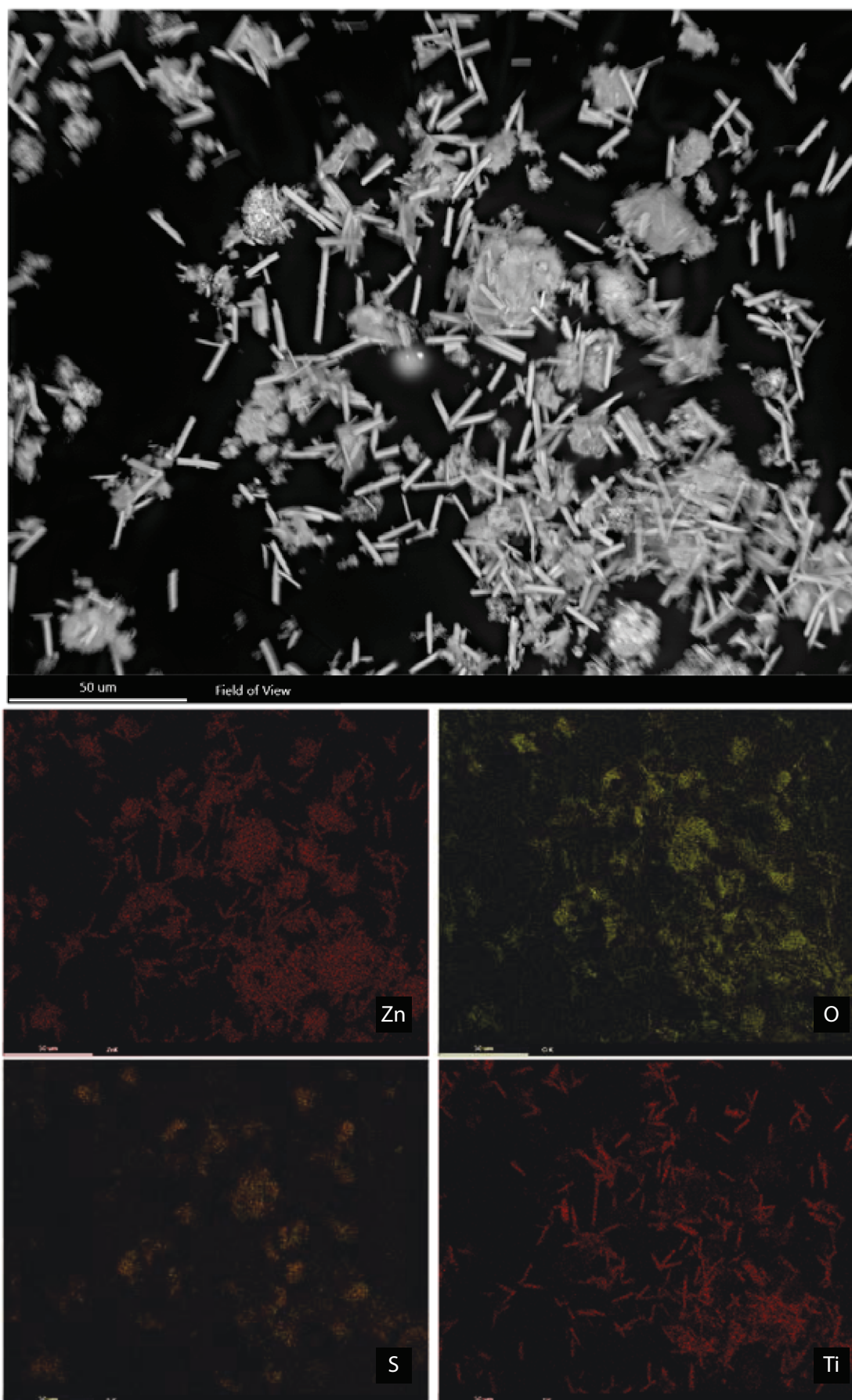


Figura 65. MICROGRAFIA DE MAPEAMENTO EDS A5C.

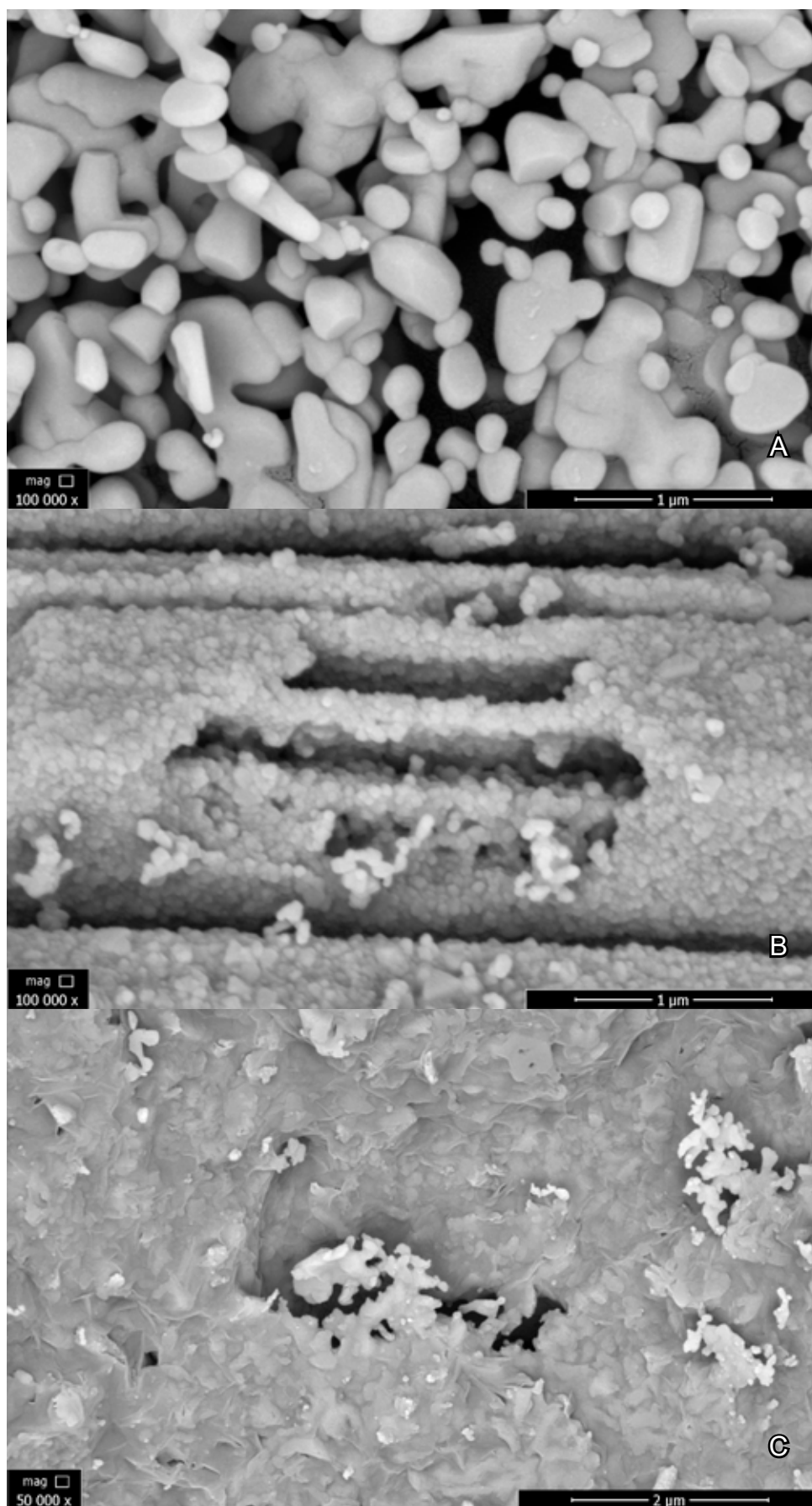


Figura 66. MICROGRAFIA MEV DAS ESTRUTURAS PRESENTES NOS COMPOSTOS

Para identificação das formas cristalinas presentes no material foram realizados estudos de caracterização por DRX, observando-se os resultados apresentados na Figuras 67-71.

Na amostra A1 (Figura 67), preparada na ausência de precursor de Ti, observam-se todos os picos correspondentes ao composto lamelar HNZ e, após calcinação, todos os sinais de ZnO de elevada cristalinidade.

Antes do processo de calcinação, todas as amostras adicionadas de TiOSO_4 mostraram a presença de HSZ (JCPDS #39-0688), gerado por troca iônica a partir do HNZ (JCPDS #72-0627), assim como oxihidróxido de titânio (TiO(OH)_2 , JCPDS #38-0699) de baixa cristalinidade (Figuras 68-71).

Após calcinação, todos os compostos nos quais foi adicionado oxissulfato de titânio (TiOSO_4) apresentam uma fase de oxissulfato de zinco ($\text{Zn}_3\text{O(SO}_4)_2$, JCPDS #32-1475), titanato de zinco em estrutura de espinélio invertido (Zn_2TiO_4 , JCPDS #86-0156) e de óxido de zinco (ZnO, JCPDS #76-0704) (Figuras 68-71).

Nas amostras A2C (Figura 68) e A4C (Figura 70) os sinais de Zn_2TiO_4 são de menor intensidade do que os sinais de ZnO, enquanto que nas amostras A3C (Figura 69) e A5C (Figura 70) o sinal do espinélio se mostra mais significativo.

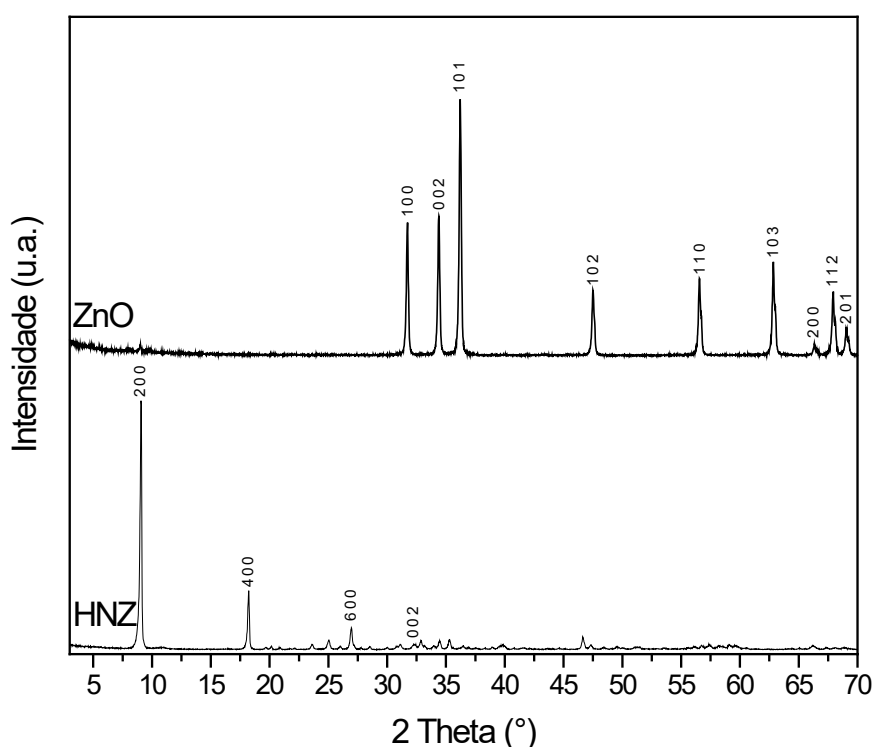


Figura 67. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A1 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.

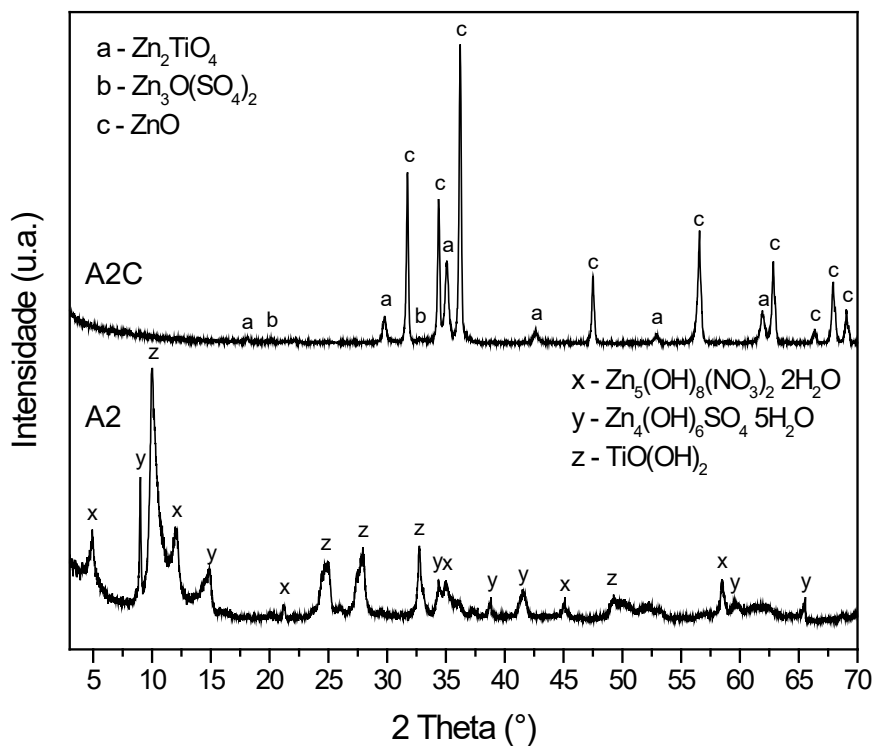


Figura 68. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A2 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.

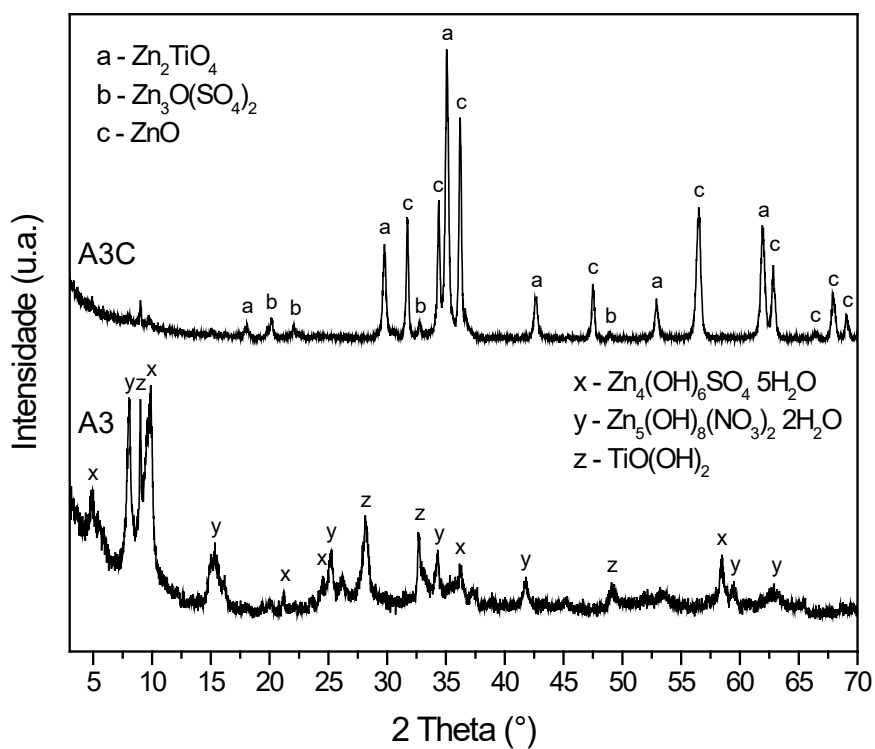


Figura 69. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A3 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.

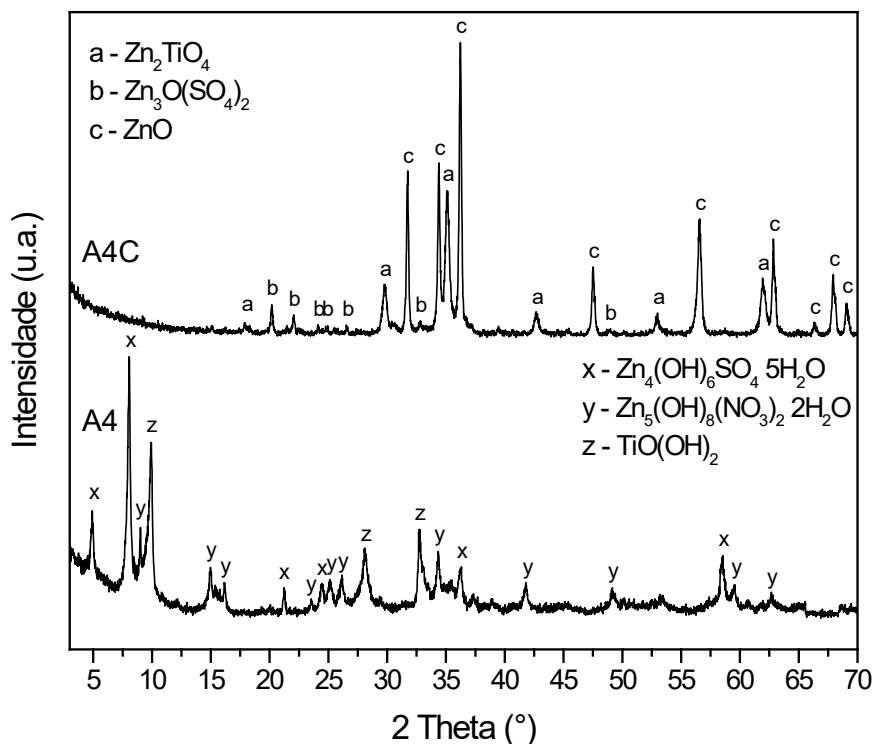


Figura 70. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A4 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.

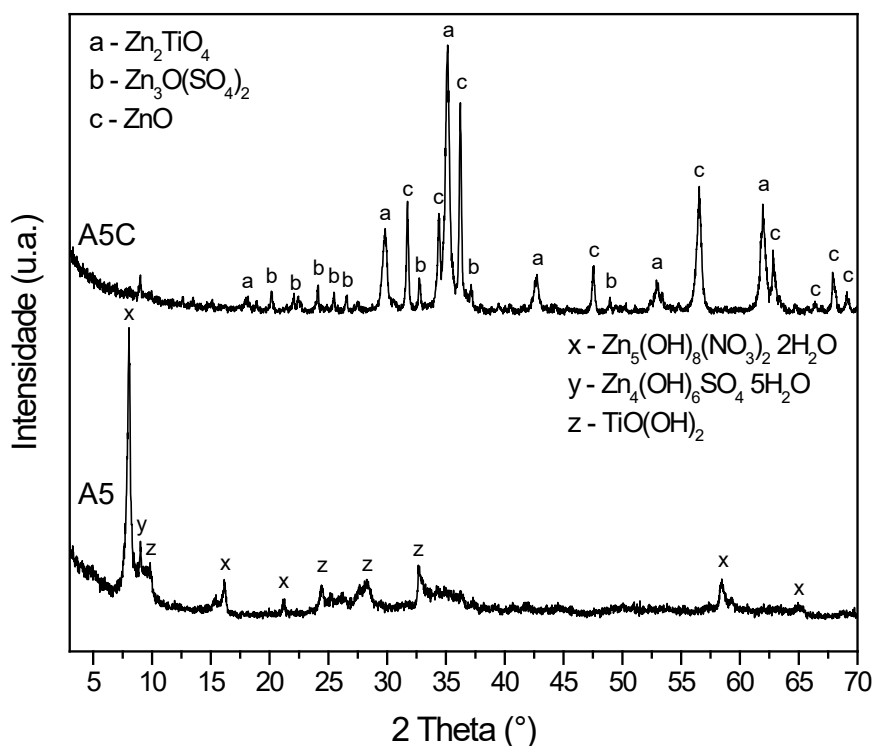


Figura 71. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA A5 ANTES E APÓS CALCINAÇÃO.

Para quantificar os materiais presentes no compósito após processo de calcinação, de acordo com as análises de DRX, foram realizadas análises térmicas simultâneas (Figuras 72-76).

Na amostra A1 (Figura 72) se observam três eventos térmicos bem definidos. O primeiro se relaciona com a desidratação do material, que consiste na perda de água adsorvida e perda de água de hidratação do cristal, que ocorre a uma temperatura próxima de 140 °C com uma perda de massa de 5,35%. O segundo evento é relacionado ao processo de desidroxilação do material, formando nitrato de zinco em uma temperatura próxima a 200 °C, com perda de massa de 18,53%. O terceiro evento está relacionado com a perda de nitrato e a formação de ZnO, em uma temperatura próxima de 300 °C, com perda de massa total de 33,69%, valor este muito próximo do valor teórico de 34,7% [Machado, 2010].

Na amostra A2 (Figura 73) são observados quatro eventos térmicos. O primeiro evento, que acontece em uma temperatura próxima de 100 °C, corresponde ao processo de desidratação do material, processo em que ocorre simultaneamente a perda de água de hidratação do HSZ e do HNZ e a perda de água estrutural do HNZ e do $\text{TiO}(\text{OH})_2$ [Biswick, 2006]. O segundo evento térmico que ocorre em aproximadamente 240 °C corresponde a perda de nitrato pelo HNZ formando ZnO e a desidroxilação do HSZ anidro, formando o $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ [Biswick, 2006]. O terceiro evento térmico corresponde à perda de água ocasionada pela reação entre o TiO_2 e ZnO presentes na mistura, formando Zn_2TiO_4 [Budigi, 2015]. Esta perda é de aproximadamente 3,06% e ocorre em uma temperatura próxima de 350 °C. O quarto evento térmico ocorre em uma temperatura próxima a 800 °C e corresponde à perda de SO_3 pelo $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ [Biswick, 2006], perda esta que corresponde a 8,72%. Com base nesses dados e nas fases apresentadas nas análises de DRX, foi possível afirmar que na temperatura de calcinação encontramos as seguintes percentagens: 27,43% m/m de $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 51,35% m/m de Zn_2TiO_4 e 21,22% m/m de ZnO.

As amostras A3 (Figura 74), A4 (Figura 75) e A5 (Figura 76) apresentam quatro eventos térmicos análogos aos descritos anteriormente, implicando as composições descritas a seguir:

- Amostra A3: 28,96% m/m de $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 37,56% m/m de Zn_2TiO_4 e 33,48% m/m de ZnO.
- Amostra A4: 33,38 m/m de $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 29,46% m/m de Zn_2TiO_4 e 37,16% m/m de ZnO.
- Amostra A5: 28,10% m/m de $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, 45,97% m/m de Zn_2TiO_4 e 25,93% m/m de ZnO.

Levando em consideração que ZnO é formado unicamente a partir do HNZ, é possível admitir que a formação de maiores quantidades de HSZ no precursor e de $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ no material calcinado, deveriam levar a uma menor quantidade relativa de ZnO, assim como a uma maior quantidade relativa de Zn_2TiO_4 . Entretanto, estas

relações quantitativas não foram observadas, assim como a quantidade de precursor (TiOSO_4) e de produto (Zn_2TiO_4).

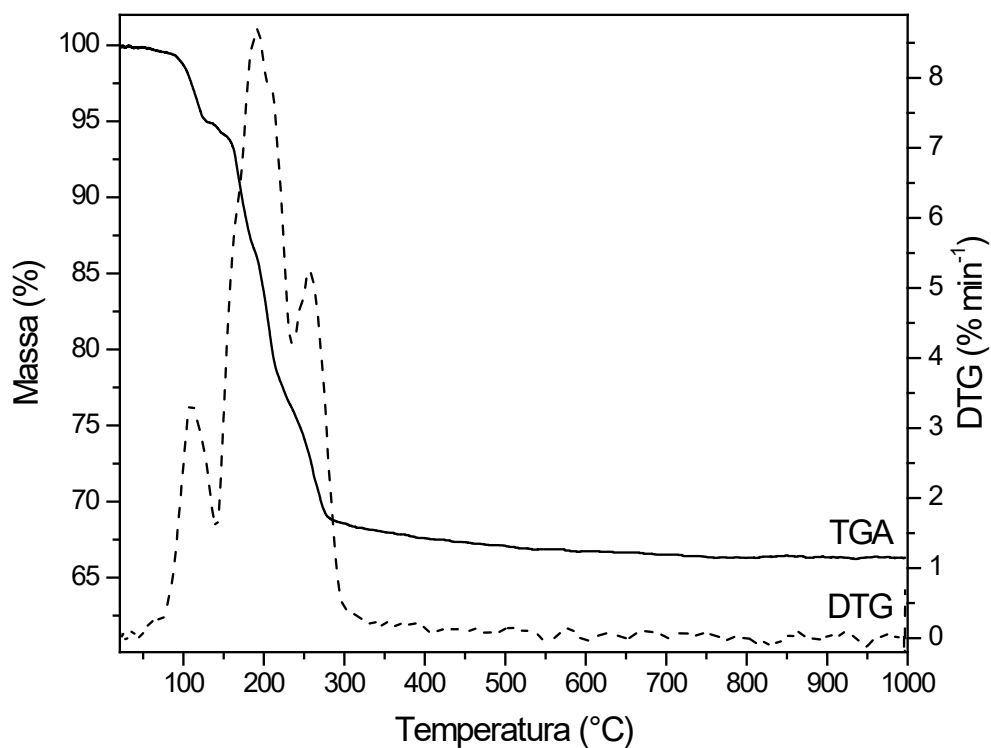


Figura 72. CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A1.

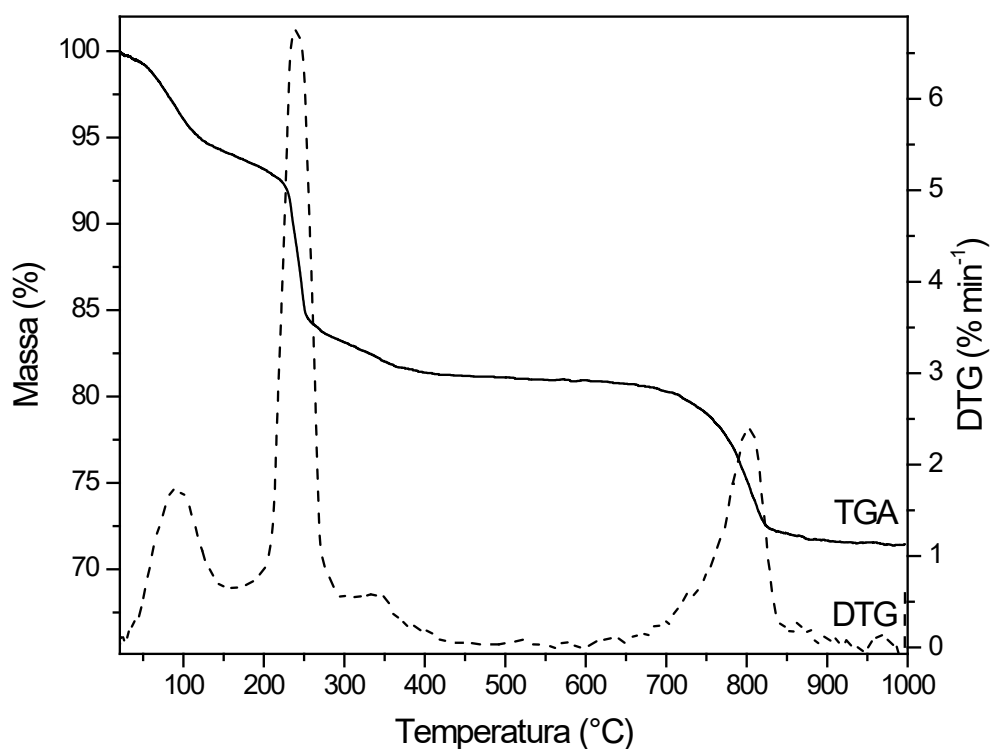


Figura 73. CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A2.

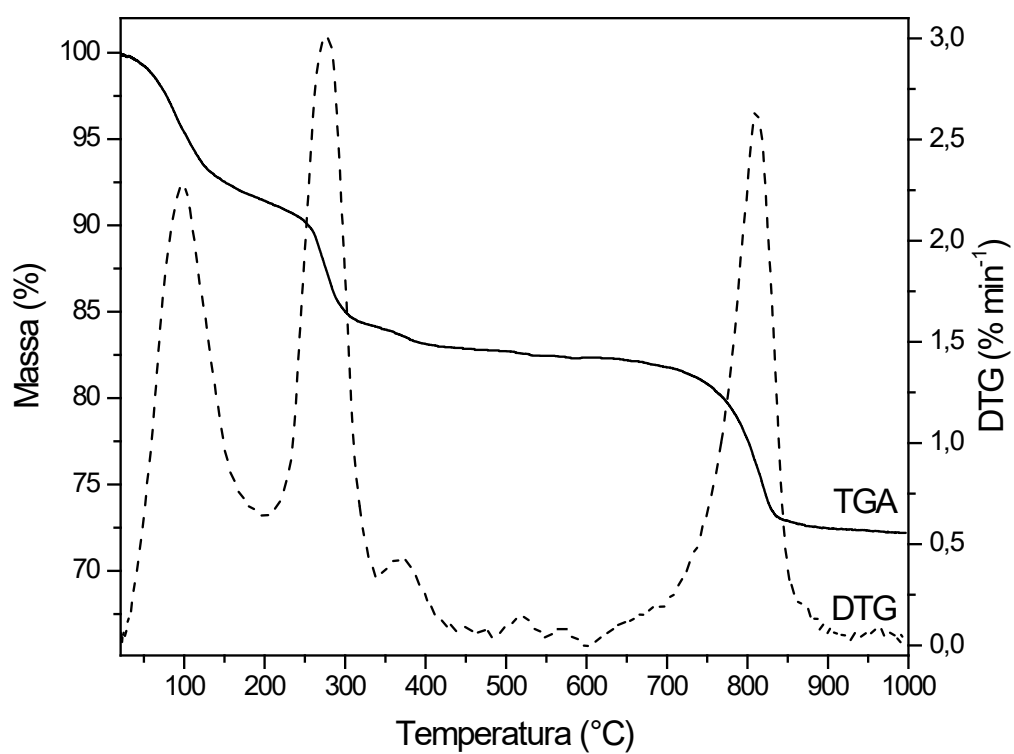


Figura 74. CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A3.

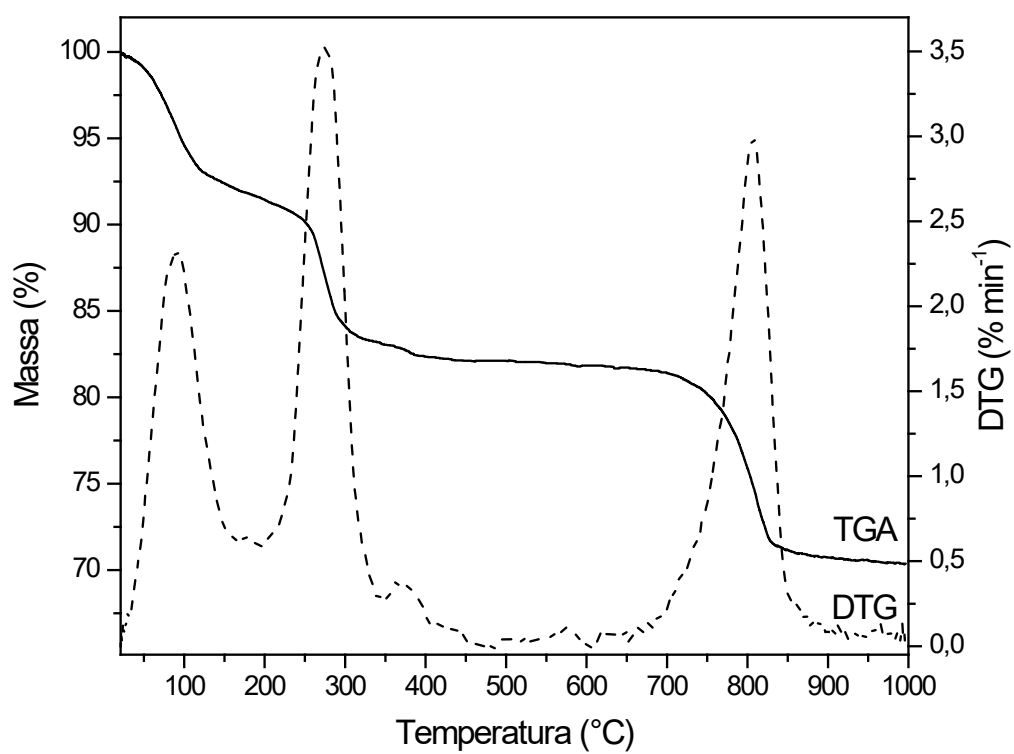


Figura 75. CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A4.

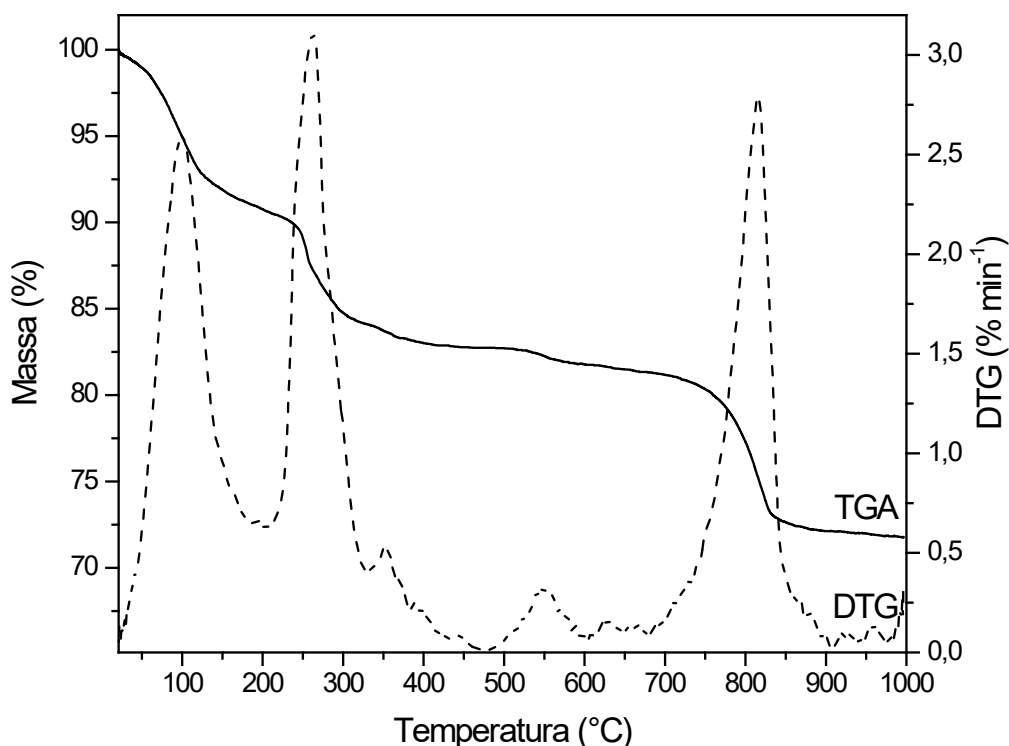


Figura 76. CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA-DTG) A5.

Com objetivo de verificar se o ânion sulfato ligado ao cátion Zn^{2+} se encontra livre ou em meio à estrutura cristalina [Moezzi, 2013], foi realizada a análise por espectroscopia de infravermelho (Figura 77). Na amostra A1C observou-se somente uma banda em 426 cm^{-1} que é referente ao modo vibracional de estiramento da ligação Zn-O. Esta banda também é observada nos espectros das amostras A2C, A3C, A4C e A5C. Adicionalmente, observam-se nestas amostras bandas entre 1339 e 1004 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais simétricos e assimétricos das ligações S-O e S=O do grupo sulfato livre ligado ao cátion Zn^{2+} [Yamaguchi, 1986]. Observam-se também bandas entre 768 e 462 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais da ligação Ti-O [Budigi, 2015], as quais são de maior intensidade nas amostras A5 e A3.

Com base nesses dados, é possível concluir que o sulfato encontra-se na superfície do $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, fato esse que pode provocar um aumento na eficiência fotocatalítica do compósito, visto que o ânion sulfato age como um ácido de Lewis evitando a recombinação do par elétron-lacuna [Wang, 2006].

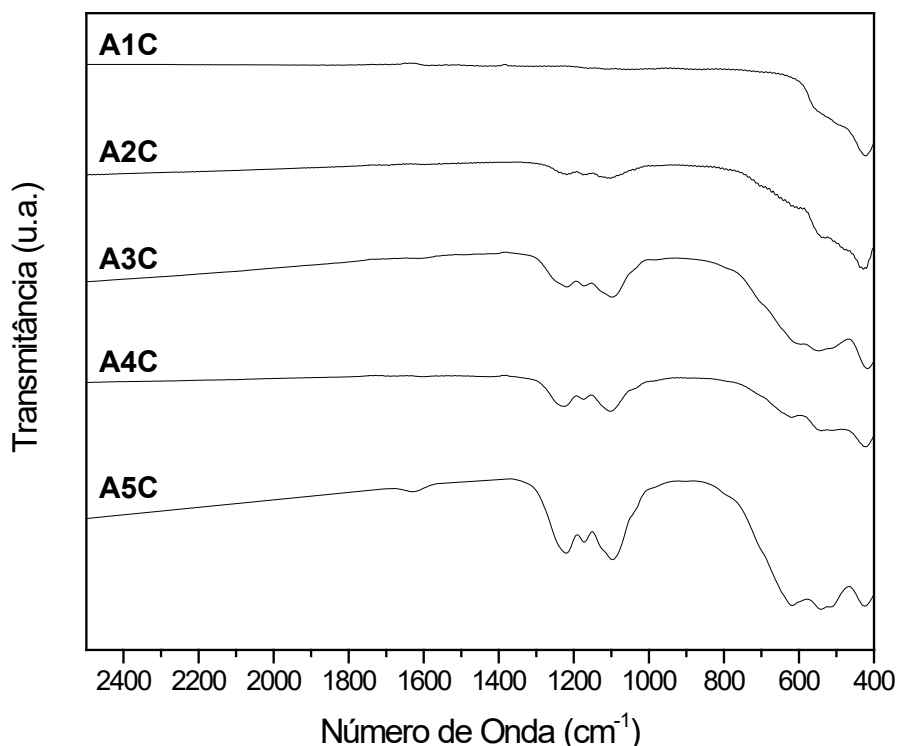


Figura 77. ESPECTRO VIBRACIONAL NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS A1C, A2C, A3C, A4C E A5C.

Nos estudos complementares realizados por espectroscopia RAMAN foram observados os resultados apresentados na Figura 78. Na amostra A1C são observados os sinais característicos do ZnO, principalmente os modos vibracionais E_2 (High) e E_2 (Low). Estes sinais aparecem em todas as amostras sintetizadas, particularmente na amostra A4C que apresenta o maior teor de ZnO.

Em A2C o modo vibracional $A_1(2LO)$ se apresenta em 1030 cm^{-1} , sinal que também aparece em A4C, sendo este modo vibracional correspondente a interações Zn-O presentes no Zn_2TiO_4 e no $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

Os modos vibracionais associados às interações Ti-O presentes no sítio tetraédrico do Zn_2TiO_4 também aparecem nas amostras preparadas na presença do precursor de Ti (A_{1g} em 707 cm^{-1} , $2B_{1g}$ em 610 cm^{-1} e E_g em 266 cm^{-1}), de forma mais evidente na amostra A5C que apresenta a maior concentração relativa de Zn_2TiO_4 . Também são observados os modos vibracionais E_g (471 cm^{-1}), F_{2g}^1 (345 cm^{-1}), F_{2g}^2 (316 cm^{-1}) e F_{2g}^3 (234 cm^{-1}), que correspondem ao sítio octaédrico do Zn_2TiO_4 [Pineda, 1997] [Mei, 2006].

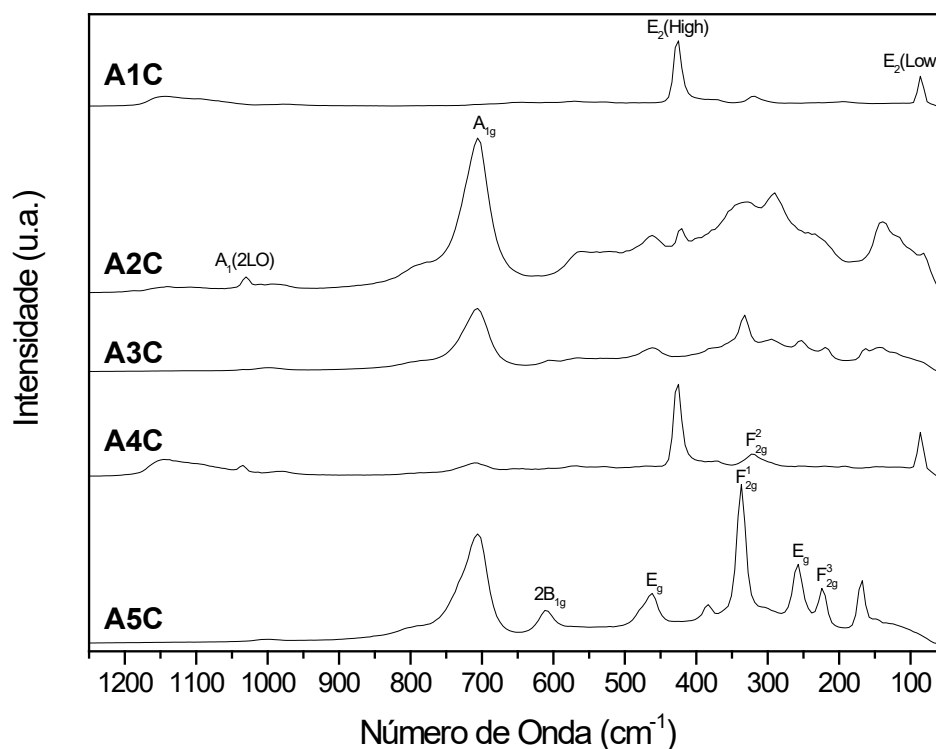


Figura 78. ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS A1C, A2C, A3C, A4C E A5C.

Na caracterização por microscopia de transmissão todas as amostras mostraram os mesmos tipos de estrutura, os quais são apresentados nas Figuras 79-81.

Na Figura 79 se observam spots característicos da estrutura cristalina monoclinica atribuída ao $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ que, de acordo com a sua ficha cristalográfica (JCPDS #32-1475), pertence ao grupo espacial $P21/*$, representado pelos planos cristalográficos (100), (200) e (300), referentes às distâncias interplanares 7,00 Å, 3,49 Å e 2,33 Å [Kyazumov, 2014].

Na Figura 80 são destacados spots característicos da estrutura cúbica de face centrada (CFC) pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, referente ao espinélio invertido do Zn_2TiO_4 (JPCDS #86-0158), representado pelos planos cristalográficos (200), (010) e (210), referentes às distâncias interplanares 3,00 Å, 5,09 Å, 2,09 Å [Uberuaga, 2015] [Petrov, 1987] [Liu, 2013] [Wang, Y. , 2012] [Sickafus, 2004].

Na Figura 81 se observam os planos cristalográficos (100), (200), (002) e (004), referentes ao ZnO (JPCDS #76-0704).

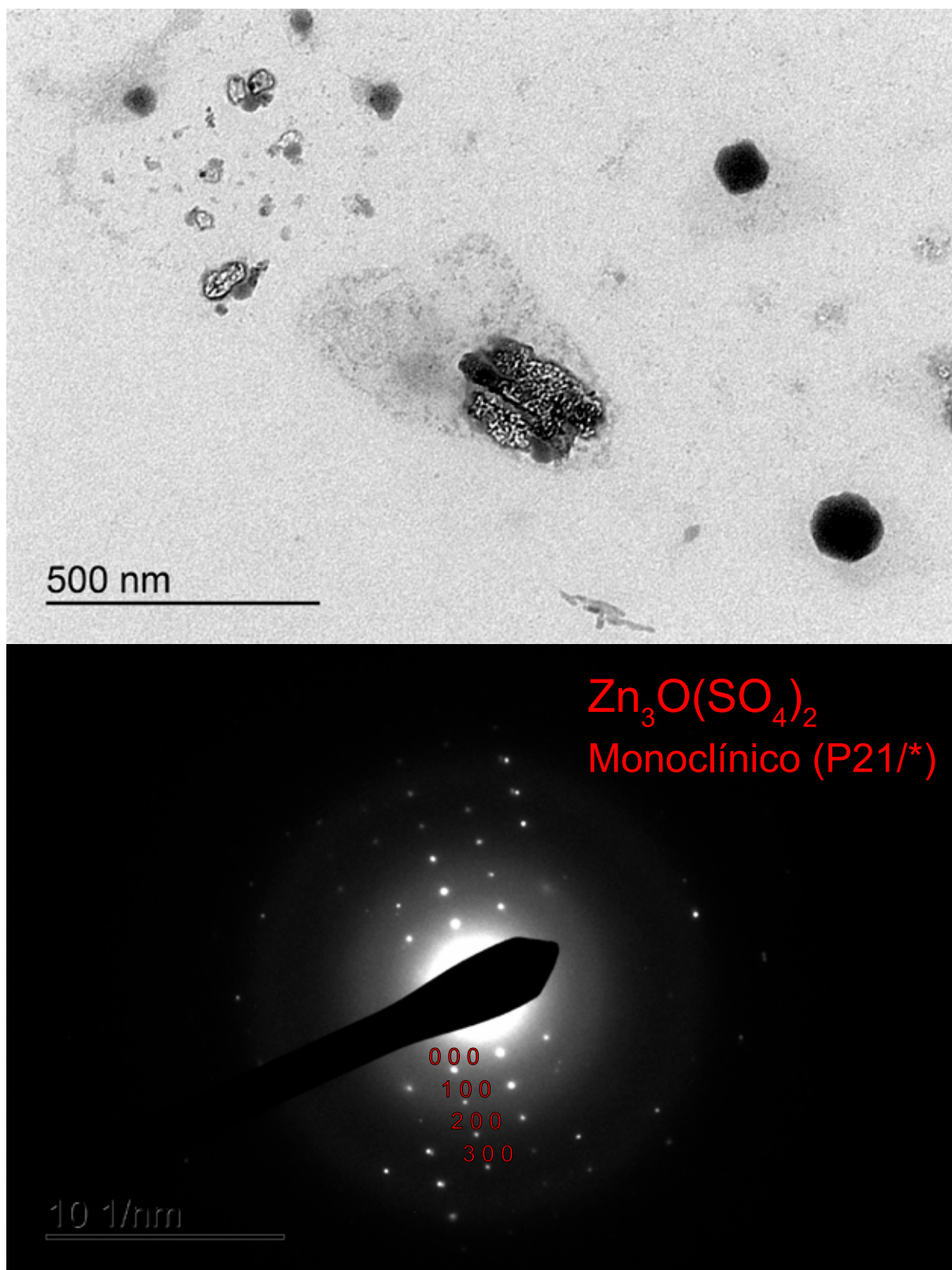


Figura 79. MICROGRAFIA MET E SAED $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

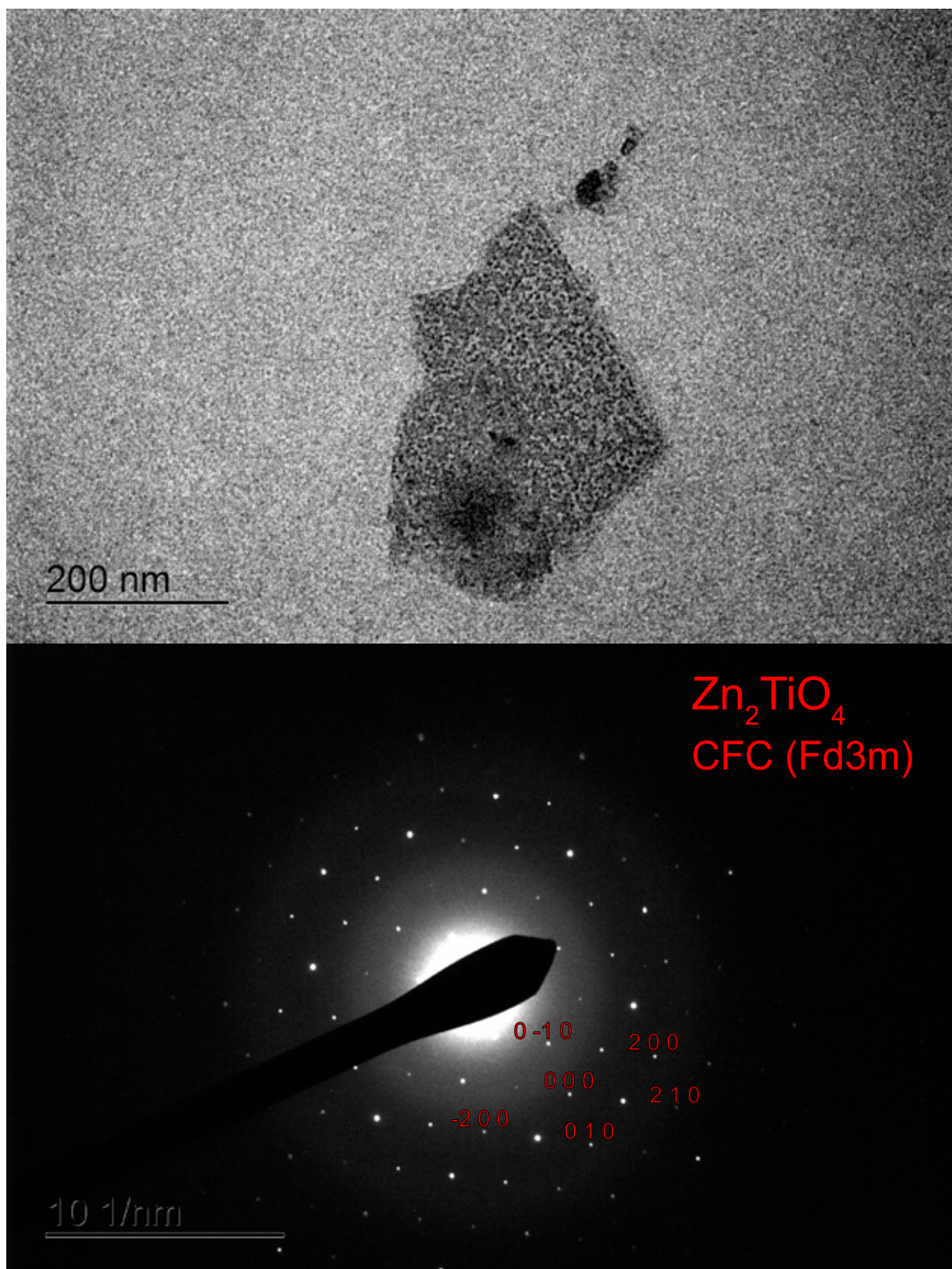


Figura 80. MICROGRAFIA MET E SAED Zn_2TiO_4 .

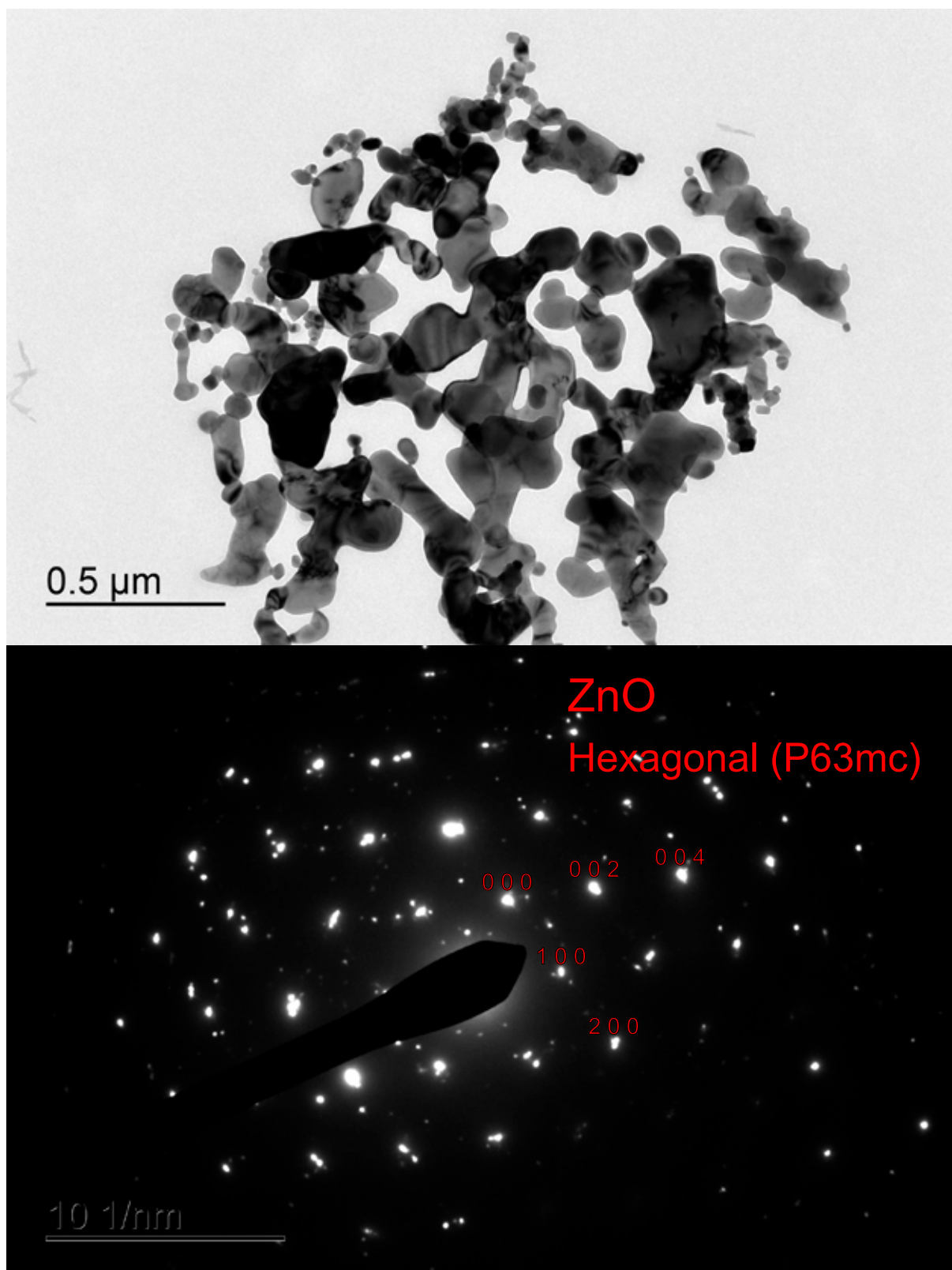


Figura 81. MICROGRAFIA MET E SAED ZnO.

Após a definição dos materiais formadores dos compósitos, foram graficamente calculados os *band gap* ópticos dos mesmos, a partir dos respectivos espectros de refletância difusa (Figuras 82-86) e do ajuste de curva pela função de Kubelka-Munk [Zhao, 2004]. Para a amostra A1C foi calculado um *band gap* de 3,17 eV, bastante

próximo ao valor apresentado pelo ZnO [Zhao, 2004]. Para as amostras restantes foram calculados valores similares (3,17-3,18 eV), sem evidências de *band gap* secundário associado à combinação dos materiais existentes [Houas, 2001] [Bedja, 1995] [Orellana, 2016] [Mayén, 2007].

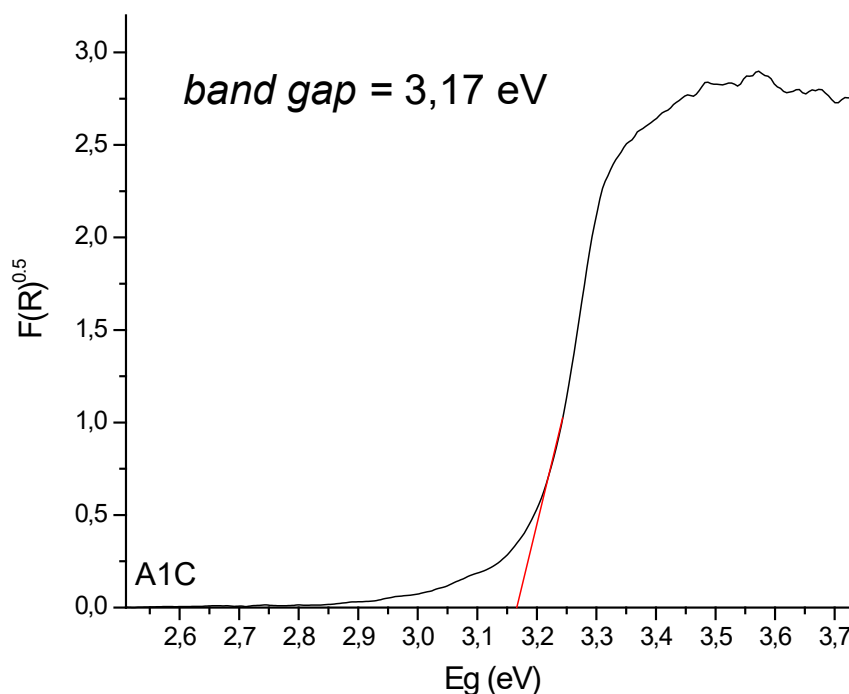


Figura 82. GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DA AMOSTRA A1C.

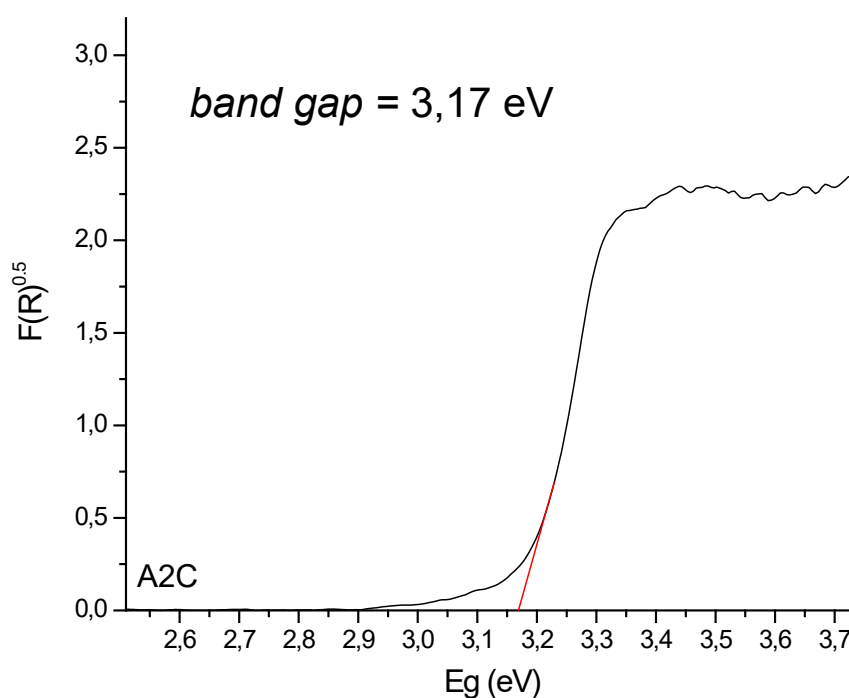


Figura 83. GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DA AMOSTRA A2C.

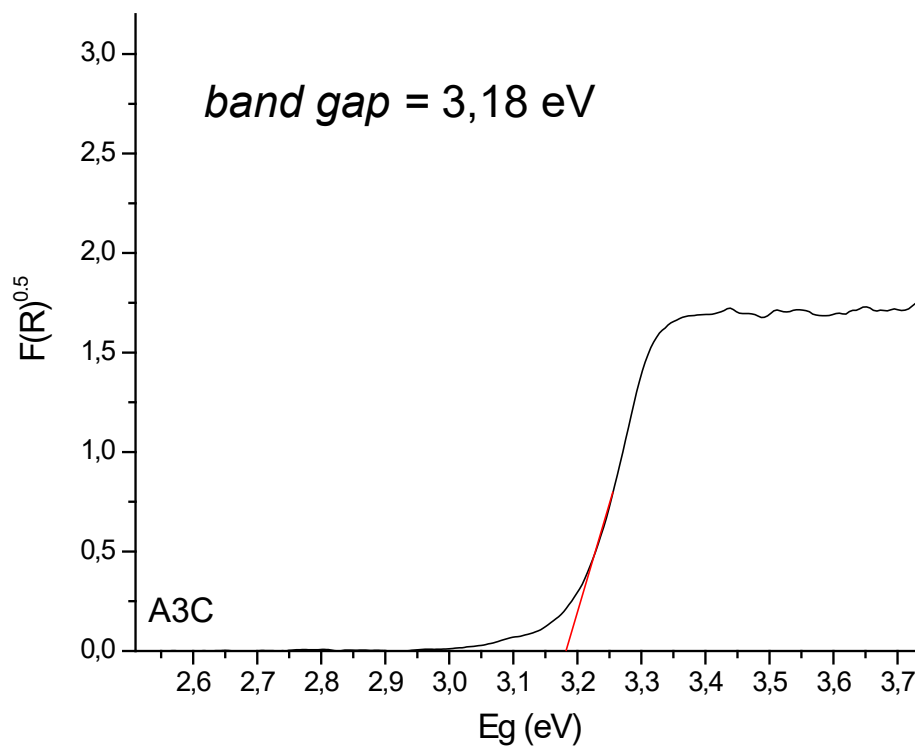


Figura 84. GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0.5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DA AMOSTRA A3C.

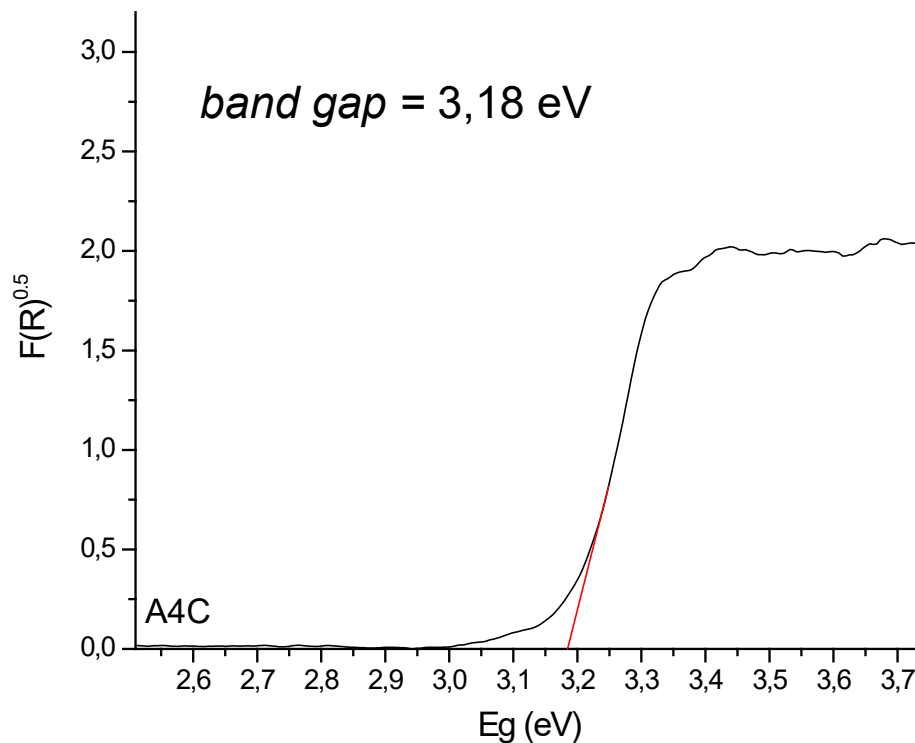


Figura 85. GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0.5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DA AMOSTRA A4C.

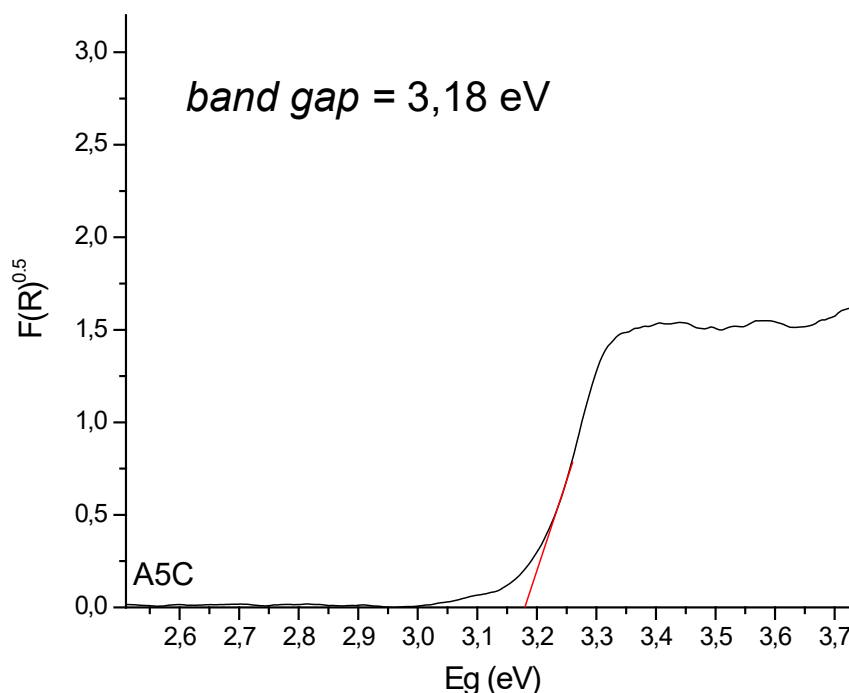


Figura 86. GRÁFICO $E_g \times (F(R))^{0,5}$ PARA A DETERMINAÇÃO DO *BAND GAP* DA AMOSTRA A5C.

A performance fotocatalítica destes materiais foi avaliada frente a soluções aquosas do corante RB5 (Figura 11), observando-se os resultados apresentados a seguir.

Com o uso de ZnO (amostra A1C) a degradação do corante foi eficiente, observando-se rápida remoção dos sinais espectrais associados ao grupo cromóforo e às estruturas aromáticas (Figuras 87 e 88). No final de 60 min de tratamento, a degradação observada foi da ordem de 95%.

Com o uso dos materiais contendo $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{TiO}_4/\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ (Amostras A2C-A5C, Tabela 3 e Figuras 87 e 88) o processo de degradação foi mais rápido, principalmente em A2C ($k = 0,056 \text{ min}^{-1}$), que apresenta a maior quantidade de Zn_2TiO_4 , comprovando a importância deste material no processo fotocatalítico, observando-se completa degradação do grupo cromóforo em tratamentos de 20 a 30 min. Nestes casos, a remoção da área espectral alcançou valores da ordem de 99% (Figura 88), o que pode ser correlacionado a uma elevada degradação fotocatalítica do corante.

Tabela 3. Valores da constante de velocidade de degradação utilizando A1C, A2C, A3C, A4C e A5C.

Material	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
A1C	0,038
A2C	0,056
A3C	0,048
A4C	0,044
A5C	0,045

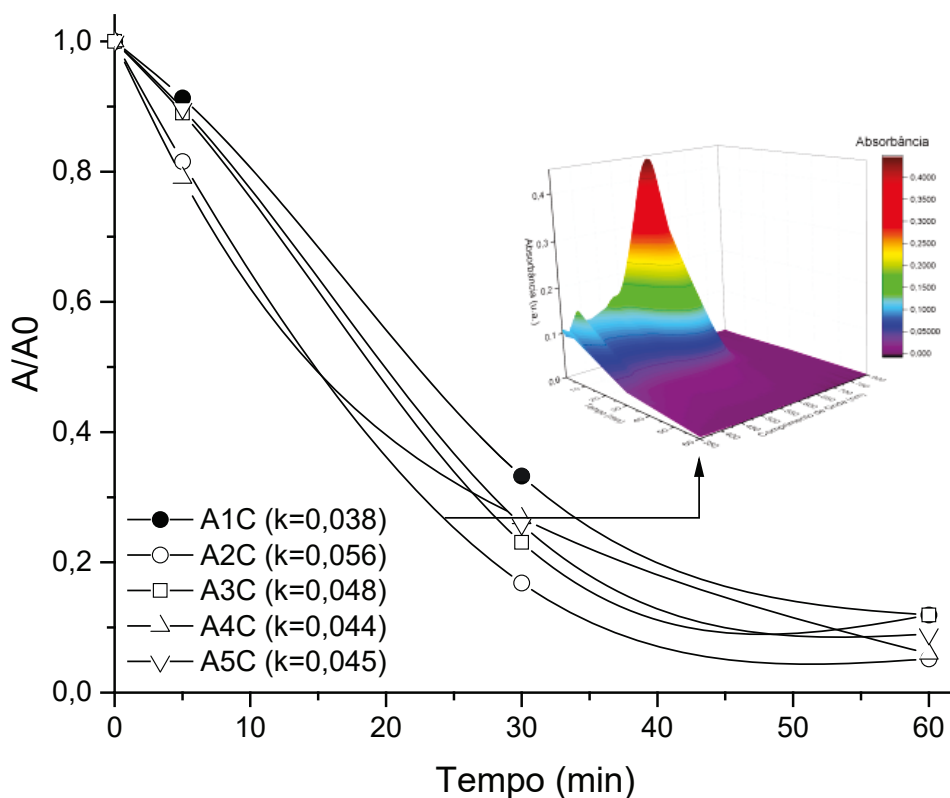


Figura 87. CURVA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE MODELO USANDO AS AMOSTRAS A1C, A2C, A3C, A4C E A5C COMO FOTOCATALISADOR (CONDIÇÕES: 50 ± 3 mg DE MATERIAL E 200 mL DE SOLUÇÃO 20 mg.L^{-1} DE RB5 pH 7,00).

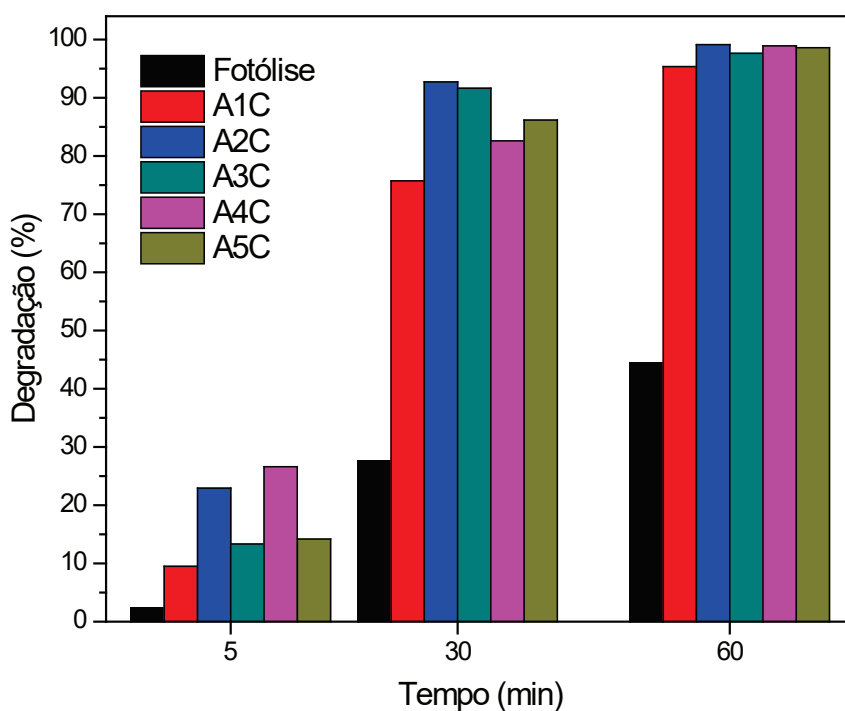


Figura 88. COMPARAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO RB5 USANDO AS AMOSTRAS A1C, A2C, A3C, A4C E A5C COMO FOTOCATALISADOR.

6. CONCLUSÕES

Através dos testes realizados, verificou-se que o sulfeto de molibdênio não apresenta capacidade de fotodegradação mesmo encontrando-se em baixas quantidades no material utilizado no processo, prejudicando até mesmo o processo de fotólise do corante modelo. Isso nos leva a concluir que ele não deve ser utilizado para este tipo de processo, mesmo apresentando alta estabilidade química.

O sulfeto de molibdênio é difícil de se produzir esfoliado e a síntese dele intercalado é difícil pelo fato do precursor dele ser um cátion divalente, o que prejudica a intercalação em compostos lamelares. Portanto, a redução deste precursor – tetratiomolibdato (MoS_4^{2-}) - exige temperatura e a presença de gás hidrogênio, tornando o processo perigoso.

Os resultados dos testes praticados nas misturas utilizando Zinco e Ferro não apresentou qualquer atividade fotocatalítica antes da calcinação e, após a calcinação, uma baixa atividade fotocatalítica, mesmo sendo produzido por dois métodos sintéticos diferenciados.

Seguindo-se os métodos apontados na literatura, foi sintetizado o material objetivando obter um HDL $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, porém, viu-se que é extremamente difícil a síntese deste tipo de HDL, esse fato foi observado pois mesmo utilizando-se de mesmas condições, ao analisar o difratograma do material obtido, o mesmo apresentou inexistência de estrutura lamelar e isso leva a acreditar que a síntese não possui uma boa reprodutibilidade. Na fotocatalise, ficou claro que o material não apresenta atividade fotocatalítica. Na calcinação, obteve baixa atividade catalítica, sendo desprezada a mistura na evolução do trabalho pelos resultados insatisfatórios, assim como também descartou-se o sulfeto de molibdênio.

Ao final, os testes produzidos para obter a mistura zinco-titânio, iniciaram-se com uma síntese mecanoquímica entre o óxido de zinco e o dióxido de titânio, onde se esperava um efeito sinérgico entre eles que não aconteceu devido a destruição morfológica dos materiais.

Também foi sintetizado o óxido de zinco a partir do HNZ em várias temperaturas e em todas foi obtido óxido de zinco altamente cristalino, com um *band gap* óptico menor que o TiO_2 em sua estrutura cristalina anatase. Na realização da fotocatalise, o ZnO obtido à 700°C apresentou uma atividade fotocatalítica considerável, próximo de 95% de degradação fotocatalítica do corante.

No decorrer da pesquisa, foi desenvolvido um material nanoestruturado a partir da mistura do HNZ com o TiO_2 comercial, porém, o resultado não mostrou sinergia entre ambos. Na negativa deste resultado buscou-se a alternativa de sintetizar uma mistura utilizando o HNZ juntamente com um precursor de titânio (TiOSO_4).

Esta reação resultou em uma mistura entre óxido de zinco, titanato de zinco em estrutura de espinélio invertido e oxissulfato de zinco em várias proporções. Constatou-se que o oxissulfato de zinco funciona como um sequestrante de elétrons evitando assim, a recombinação do par elétron-lacuna que beneficia o processo fotocatalítico e evita a destruição do ZnO, além disso, a mistura Zn_2TiO_4 e ZnO apresentou-se sinérgica, obtendo uma degradação fotocatalítica do corante acima de 99%, resultado altamente satisfatório. Também verificou-se que o mecanismo fotocatalítico ocorre majoritariamente via lacuna fotogerada e não via radical hidroxila, como era esperado, e observou-se que a formação de ácidos carboxílicos pelo processo fotocatalítico impossibilita mais que dois ciclos de reutilização contínuos por causa do mecanismo supramencionado.

Portanto, o resultado integral do trabalho desenvolvido, após todos estes testes é de alta eficiência fotocatalítica. Os percentuais obtidos dizem que, havendo uma solução com compostos orgânicos complexos submetida à radiação ultravioleta, na presença do material produzido, certamente apresentará uma degradação fotocatalítica do corante de quase completa em aproximadamente 60 minutos.

Do ponto de vista do objetivo inicial, obter este índice de satisfação utilizando-se um material simples, de baixa complexidade, sem necessidade de condições especiais e sendo produzido em condições ambiente é, potencialmente, um resultado relevante para a pesquisa proposta, porque é simples, porém, eficaz.

Além disso, produziu-se um material estável que é perfeito para aplicação em processos oxidativos avançados, que não sofre degradação ácida nem degradação térmica, de baixo custo, de fácil execução e poucos componentes.

Afirma-se que o trabalho obteve o resultado ambicionado, mostrando-se inédito em tudo que apresentou e superou a tudo que já haviam apresentado na literatura científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Abiquim, 2017] <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp>, acessado em julho de 2017.
- [Aguedach, 2005] AGUEDACH, A. *et al.* Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 1, p.55-62, 2005.
- [Altın, 2012] ALTIN, İ. *et al.* ZnO and ZnS microrods coated on glass and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 11, p.4861-4865, 2012.
- [Arizaga, 2007] ARIZAGA, G.; SATYANARAYANA, K.; WYPYCH, F.. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15-18, p.1143-1162, 2007.
- [Arízaga, 2008] ARÍZAGA, G. G. C. **Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos**. 137 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [Ban, 2015] BAN, D. K.; PRATIHAR, S. K.; PAUL, S.. An investigation of optical properties of zinc oxide nanoparticle synthesized by starch mediated assembly and its application in photocatalytic bleaching of methyl green and rhodamine-B. **Materials Science In Semiconductor Processing**, v. 39, p.691-701, 2015.
- [Bedja, 1995] BEDJA, I.; KAMAT, P. V.. Capped Semiconductor Colloids. Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Capped SnO₂ Nanocrystallites. **The Journal Of Physical Chemistry**, v. 99, n. 22, p.9182-9188, 1995.
- [Belhadi, 2011] BELHADI, A.; BOUMAZA, S.; TRARI, M.. Photoassisted hydrogen production under visible light over NiO/ZnO hetero-system. **Applied Energy**, v. 88, n. 12, p.4490-4495, 2011.
- [Bellanger, 2015] BELLANGER, X. *et al.* Stability and toxicity of ZnO quantum dots: Interplay between nanoparticles and bacteria. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 283, p.110-116, 2015.
- [Bianchi, 2014] BIANCHI, C. L. *et al.* Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO₂ as powder or coated on porcelain-grès tiles. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 280, p.27-31, 2014.

- [Bielińska, 2009] BIAIK-BIELIŃSKA, A. *et al.* Optimization of multiple reaction monitoring mode for the trace analysis of veterinary sulfonamides by LC–MS/MS. **Talanta**, v. 80, n. 2, p.947-953, 2009.
- [Biswick, 2006] BISWICK, T. *et al.* Synthesis, characterisation and anion exchange properties of copper, magnesium, zinc and nickel hydroxy nitrates. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 1, p.49-55, 2006.
- [Boxall, 2010] BOXALL, A. B. A. *et al.* Veterinary Medicines and the Environment. **Comparative And Veterinary Pharmacology**, p.291-314, 2010.
- [Bragg, 1915] BRAGG, W. H.. XXX.The structure of the spinel group of crystals. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 30, n. 176, p.305-315, 1915.
- [Brooks, 2003] BROOKS, B. W. *et al.* Aquatic ecotoxicology of fluoxetine. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p.169-183, 2003.
- [Budigi, 2015] BUDIGI, L. *et al.* Structural and optical properties of zinc titanates synthesized by precipitation method. **Journal Of Chemical Sciences**, v. 127, n. 3, p.509-518, 2015.
- [Bullard, 2006] BULLARD, J. W.; CIMA, M. J.. Orientation Dependence of the Isoelectric Point of TiO₂(Rutile) Surfaces. **Langmuir**, v. 22, n. 24, p.10264-10271, 2006.
- [Calixto, 2012] Calixto, C.M.F.; Cavalheiro, É.T.G.. Penicilina: Efeito do Acaso e Momento Histórico no Desenvolvimento Científico, **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 3, p.118-123, 2012.
- [Carneiro, 2010] CARNEIRO, P. A. *et al.* Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p.694-699, 2010.
- [Chen, 2014] CHEN, S. *et al.* Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p.564-573, 2014.
- [Cho, 2009] CHO, S. *et al.* Synthesis of density-controlled ZnO nanoneedle arrays on a flexible substrate by addition of Al salts and use of microwave irradiation. **Materials Letters**, v. 63, n. 23, p.2025-2028, 2009.

- [Choi, 2009] CHOI, W. S. *et al.* Optical and structural properties of ZnO/TiO₂/ZnO multi-layers prepared via electron beam evaporation. **Vacuum**, v. 83, n. 5, p.878-882, 2009.
- [Cleuvers, 2003] CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p.185-194, 2003.
- [Coleman, 2000] COLEMAN, H. M. *et al.* Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol on immobilised TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 24, n. 1, p.L1-L5, 2000.
- [Coleman, 2004] COLEMAN, H. M. *et al.* Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. **Water Research**, v. 38, n. 14-15, p.3233-3240, 2004.
- [Crini, 2006] CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p.1061-1085, 2006.
- [Cursino, 2010] CURSINO, A. C. T. **Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar**. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [Darzi, 2009] JANITABAR-DARZI, S.; MAHJOUN, A. R.. Investigation of phase transformations and photocatalytic properties of sol-gel prepared nanostructured ZnO/TiO₂ composites. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 486, n. 1-2, p.805-808, 2009.
- [de Alda, 2003] de ALDA, M. J. L. *et al.* Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs and alkylphenolic surfactants) in the aquatic environment. **Journal Of Chromatography A**, v. 1000, n. 1-2, p.503-526, 2003.
- [Dev, 2006] DEV, A. *et al.* Optical and field emission properties of ZnO nanorod arrays synthesized on zinc foils by the solvothermal route. **Nanotechnology**, v. 17, n. 5, p.1533-1540, 2006.
- [Di Paola, 2012] Di PAOLA, A. *et al.* A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 211-212, p.3-29, 2012.
- [Diebold, 2003] DIEBOLD, U.. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p.53-229, 2003.

- [Ding, 2012] DING, J.; YAN, X.; XUE, Q.. Study on field emission and photoluminescence properties of ZnO/graphene hybrids grown on Si substrates. **Materials Chemistry And Physics**, v. 133, n. 1, p.405-409, 2012.
- [Ellis, 2006] ELLIS, J.B.. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 1, p.184-189, 2006.
- [Fan, 2014] FAN, G. *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p.7040-7066, 2014.
- [FDA, 2017] <http://www.fda.gov/Drugs/> visitado em agosto de 2017.
- [Ferrari, 2003] FERRARI, B. *et al.* Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 55, n. 3, p.359-370, 2003.
- [Forgacs, 2004] FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G.. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p.953-971, 2004.
- [Frost, 1999] FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.. Infrared emission spectroscopic study of brucite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 55, n. 11, p.2195-2205, 1999.
- [Fujishima, 2000] FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A.. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p.1-21, 2000.
- [Fujishima, 2007] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p.2664-2672, 2007.
- [Fujishima, 2008] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p.515-582, 2008.
- [García, 1993] GARCIA-MARTINEZ, O *et al.* Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. **Solid State Ionics**, v. 63-65, p.442-449, 1993.
- [Golob, 2005] GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIČ, M.. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. **Dyes And Pigments**, v. 67, n. 2, p.93-97, 2005.

- [Gouvêa, 2000] GOUVÊA, C. A. K. *et al.* Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p.433-440, 2000.
- [Grabowska, 2006] LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G.. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon. **Dyes And Pigments**, v. 74, n. 1, p.34-40, 2007.
- [Grigoletto, 2012] GRIGOLETTO, T. L. B. *et al.* Fatores químicos e físicos que afetam a contaminação por chumbo e cobre em água potável: Uma abordagem para o estudo de caso em química analítica. **Química Nova**, v. 10, n. 35, p.1995-2001, 2012.
- [Guaratini, 1999] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B.. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p.71-78, 1999.
- [Gupta, 2009] GUPTA, P. *et al.* Genotoxicity evaluation of hospital wastewaters. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 72, n. 7, p.1925-1932, 2009.
- [Gupta, 2014] GUPTA, J.; BHARGAVA, P.; BAHADUR, D.. Morphology dependent photocatalytic and magnetic properties of ZnO nanostructures. **Physica B: Condensed Matter**, v. 448, p.16-19, 2014.
- [Han, 2012] HAN, J. *et al.* Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p.150-162, 2012.
- [Han, 2013] HAN, Z. *et al.* Visible-Light Photocatalytic Application of Hierarchical Au-ZnO Flower-Rod Heterostructures via Surface Plasmon Resonance. **Plasmonics**, v. 8, n. 2, p.1193-1202, 2013.
- [Hartmann, 1997] STEGER-HARTMANN, T.; KÜMMERER, K.; HARTMANN, A.. Biological Degradation of Cyclophosphamide and Its Occurrence in Sewage Water. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 36, n. 2, p.174-179, 1997.
- [Heberer, 2002] HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1-2, p.5-17, 2002.
- [Hengerer, 2000] HENGERER, R. *et al.* Orientation Dependence of Charge-Transfer Processes on TiO (Anatase) Single Crystals. **Journal Of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 4, p.1467-1472, 2000.

- [Hidaka, 1994] HIDAKA, H. *et al.* Photodegradation of surfactants. XV: Formation of SO_4^{2-} ions in the photooxidation of sulfur-containing surfactants. **Chemosphere**, v. 29, n. 12, p.2619-2624, 1994.
- [Horn, 1972] HORN, M.; SCHWEBDTFEGER, C. F.; MEAGHER, E. P.. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. **Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 136, n. 1-6, p.273-281, 1972.
- [Houas, 2001] A HOUAS, *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p.145-157, 2001.
- [Houšková, 2008] HOUŠKOVÁ, V. *et al.* Photoactive materials prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide: Part 2— TiO_2/ZnO nanocomposites. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, v. 69, n. 7, p.1623-1631, 2008.
- [Huang, 2009] HUANG, L. *et al.* Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ nano–nano heterostructure photocatalysts. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 14, p.1839-1843, 2009.
- [Ibhadon, 2013] IBHADON, A.; FITZPATRICK, P.. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p.189-218, 2013.
- [Ikeda, 1997] IKEDA, K. *et al.* Photocatalytic Reactions Involving Radical Chain Reactions Using Microelectrodes†. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 14, p.2617-2620, 1997.
- [Intissar, 2004] INTISSAR, M. *et al.* Incorporation of Ti^{4+} into layered double hydroxide sheets? The response by X-ray diffraction and absorption study. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, v. 65, n. 2-3, p.453-457, 2004.
- [Jagtap, 2013] JAGTAP, S.; PRIOLKAR, K. R.. Evaluation of ZnO nanoparticles and study of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ composites for lead free humidity sensors. **Sensors And Actuators B: Chemical**, v. 183, p.411-418, 2013.
- [James, 2013] JAMES, D.; ZUBKOV, T.. Photocatalytic properties of free and oxide-supported MoS_2 and WS_2 nanoparticles synthesized without surfactants. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 262, p.45-51, 2013.

- [Jang, 2012] JANG, J. S. *et al.* Synthesis, electronic property and photocatalytic applications of mesoporous cobalt-doped ZnS and ZnO nanoplates. **Applied Catalysis A: General**, v. 427-428, p.106-113, 2012.
- [Jones, 2002] JONES, O.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J.. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. **Water Research**, v. 36, n. 20, p.5013-5022, 2002.
- [Jordão, 1999] JORDÃO, C. P. *et al.* Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 1, n. 22, p.47-52, 1999.
- [Józwiak, 2006] JOZWIAK, W. *et al.* Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone with GC/MS analysis. **Dyes And Pigments**, v. 74, n. 1, p.9-16, 2007.
- [Kanakaraju, 2015] KANAKARAJU, D. *et al.* TiO₂ photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. **Chemosphere**, v. 139, p.579-588, 2015.
- [Kemper, 2008] KEMPER, N.. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. **Ecological Indicators**, v. 8, n. 1, p.1-13, 2008.
- [Khataee, 2015] KHATAEE, A. *et al.* Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p.371-381, 2015.
- [Klein, 2007] KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual of Mineral Science**. 23. ed. New York: John Wiley And Sons Ltd, 2007. 704 p.
- [Kleiner, 2007] KLEINER, D. K.; KATZ, S. E.; WARD, P. L.. Development of in vitro Antimicrobial Resistance in Bacteria Exposed to Residue Level Exposures of Antimicrobial Drugs, Pesticides and Veterinary Drugs. **Chemotherapy**, v. 53, n. 2, p.132-136, 2007.
- [Kocakuşakoğlu, 2015] KOKAKUŞAKOĞLU, A. *et al.* Photocatalytic activity of reticulated ZnO porous ceramics in degradation of azo dye molecules. **Journal Of The European Ceramic Society**, v. 35, n. 10, p.2845-2853, 2015.
- [Koutantou, 2013] KOUTANTOU, V. *et al.* Solar photocatalytic decomposition of estrogens over immobilized zinc oxide. **Catalysis Today**, v. 209, p.66-73, 2013.

- [Kukreja, 2004] KUKREJA, L. M.; BARIK, S.; MISRA, P.. Variable *band gap* ZnO nanostructures grown by pulsed laser deposition. **Journal Of Crystal Growth**, v. 268, n. 3-4, p.531-535, 2004.
- [Kumar, 2000] KUMAR, P. M.; BADRINARAYANAN, S.; SASTRY, M.. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. **Thin Solid Films**, v. 358, n. 1-2, p.122-130, 2000.
- [Kumar, 2017] KUMAR, D. P. *et al.* Ultrathin MoS₂ layers anchored exfoliated reduced graphene oxide nanosheet hybrid as a highly efficient cocatalyst for CdS nanorods towards enhanced photocatalytic hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 212, p.7-14, 2017.
- [Kümmerer, 2001] KÜMMERER, K.. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. **Chemosphere**, v. 45, n. 6-7, p.957-969, 2001.
- [Kyazumov, 2014] KYAZUMOV, M. G.. New schemes for recording electron diffraction patterns of hexagonal and monoclinic crystals. **Crystallography Reports**, v. 59, n. 4, p.486-492, 2014.
- [Lachheb, 2002] LACHHEB, H. *et al.* Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p.75-90, 2002.
- [Laget, 1997] LAGET, V. *et al.* Copper hydroxide based organic/inorganic ferromagnets. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 262-263, p.423-427, 1997.
- [Larsson, 2007] LARSSON, D.G. J.; PEDRO, C. de; PAXEUS, N.. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p.751-755, 2007.
- [Lew, 1992] LEW, S.; SAROFIM, A. F.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.. The reduction of zinc titanate and zinc oxide solids. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 6, p.1421-1431, 1992.
- [Lewis, 1938] LEWIS, G. N.. Acids and bases. **Journal Of The Franklin Institute**, v. 226, n. 3, p.293-313, 1938.

- [Li, 2005] LI, Z. *et al.* Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 438, n. 1-2, p.102-106, 2005.
- [Liao, 2005] LIAO, L. *et al.* Self-assembly of aligned ZnO nanoscrews: Growth, configuration, and field emission. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 8, p.083-106, 2005.
- [Lim, 2017] LIM, H. *et al.* Walnut-like ZnO@Zn₂TiO₄ multicore-shell submicron spheres with a thin carbon layer: Fine synthesis, facile structural control and solar light photocatalytic application. **Acta Materialia**, v. 122, p.287-297, 2017.
- [Liu, 2010] LIU, R. *et al.* Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. **Materials Chemistry And Physics**, v. 121, n. 3, p.432-439, 2010.
- [Liu, 2011] LIU, Y. *et al.* Gram-scale wet chemical synthesis of wurtzite-8H nanoporous ZnS spheres with high photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1-2, p.212-219, 2011.
- [Liu, 2012] LIU, L. *et al.* Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 8, p.1817-1828, 2012.
- [Liu, 2013] LIU, Y. *et al.* The structure-tunable synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanocrystals. **Hyperfine Interactions**, v. 219, n. 1-3, p.107-112, 2013.
- [Liu, 2014] LIU, F. *et al.* Effects of Solution Chemistry on Adsorption of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Graphenes and Carbon Nanotubes. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 22, p.13197-13206, 2014.
- [Lu, 2015] LU, H. *et al.* Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p.365-375, 2015.
- [Luttrell, 2014] LUTTRELL, T. *et al.* Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p.1-8, 2014.
- [Machado, 2010] MACHADO, G. S. *et al.* Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity. **Journal Of Catalysis**, v. 274, n. 2, p.130-141, 2010.

- [Magrez, 2009] MAGREZ, A. *et al.* Cellular Toxicity of TiO₂-Based Nanofilaments. **Acs Nano**, v. 3, n. 8, p.2274-2280, 2009.
- [Marangoni, 2009] MARANGONI, R. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros**. 214 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- [Markov, 1986] MARKOV, L.; PETROV, K.; PETKOV, V.. On the thermal decomposition of some cobalt hydroxide nitrates. **Thermochimica Acta**, v. 106, p.283-292, 1986.
- [Mayén, 2007] MAYÉN-HERNÁNDEZ, S. A. *et al.* Optical and structural properties of ZnO + Zn₂TiO₄ thin films prepared by the sol-gel method. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 18, n. 11, p.1127-1130, 2007.
- [McDonald, 1983] MCDONALD, J. W. *et al.* Syntheses and characterization of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates and thiotungstates. **Inorganica Chimica Acta**, v. 72, p.205-210, 1983.
- [Mei, 2006] MEI, Y. F. *et al.* Room-temperature electrosynthesized ZnO thin film with strong (002) orientation and its optical properties. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 8, p.2973-2977, 2006.
- [Miao, 2002] MIAO, X.-S.; KOENIG, B. G.; METCALFE, C. D.. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, v. 952, n. 1-2, p.139-147, 2002.
- [Mo, 2008] MO, J. H. *et al.* Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse. **Dyes And Pigments**, v. 76, n. 2, p.429-434, 2008.
- [Moezzi, 2013] MOEZZI, A.; CORTIE, M. B.; MCDONAGH, A. M.. Zinc hydroxide sulphate and its transformation to crystalline zinc oxide. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 40, p.14432-14437, 2013.
- [Nagai, 2000] NAGAI, T.; HATTORI, T.; YAMANAKA, T.. Compression mechanism of brucite: An investigation by structural refinement under pressure. **American Mineralogist**, v. 85, n. 5-6, p.760-764, 2000.

- [Nakata, 2012] NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p.169-189, 2012.
- [Newman, 1999] NEWMAN, S. P.; JONES, W.. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p.26-40, 1999.
- [Nogueira, 2009] Nogueira, L.J.; Montanari, C.A.; Donnici, C.L.. The history, evolution and importance of lipophilicity in medicinal chemistry: from Hippocrates and Galeno to Paracelsus and the contributions of Overton and Hansch, **Revista Virtual de Química**, v. 1, p.227–240, 2009.
- [Oguz, 2005] OGUZ, E.; KESKINLER, B.; CELIK, Z.. Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor. **Dyes And Pigments**, v. 64, n. 2, p.101-108, 2005.
- [Orellana, 2016] ORELLANA-GARCÍA, F. *et al.* Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p.94-102, 2016.
- [Pan, 2001] PAN, Z. W. *et al.* Nanobelts of Semiconducting Oxides. **Science**, v. 291, n. 5510, p.1947-1949, 2001.
- [Parida, 2012] PARIDA, K. M.; MOHAPATRA, L.. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p.131-139, 2012.
- [Park, 2007] PARK, K.; KO, K. Y.. Effect of TiO₂ on high-temperature thermoelectric properties of ZnO. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 430, n. 1-2, p.200-204, 2007.
- [Patil, 2010] PATIL, A. B.; PATIL, K. R.; PARDESHI, S. K.. Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1-3, p.315-323, 2010.
- [Paušová, 2015] PAUŠOVÁ, Š. *et al.* Insight into the photocatalytic activity of ZnCr–CO₃ LDH and derived mixed oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p.25-33, 2015.
- [Petrov, 1987] PETROV, K.; MARKOV, L.; RACHEV, P.. Thermal decomposition of mixed magnesium(II)-cobalt(II) hydroxide nitrate crystals to Mg_xCo_{3-x}O₄ (0 < x < 1) spinels. **Reactivity Of Solids**, v. 3, n. 1-2, p.67-74, 1987.

- [Petrović, 2003] PETROVIĆ, M; GONZALEZ, S; BARCELÓ, D.. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p.685-696, 2003.
- [Pineda, 1997] PINEDA, M. *et al.* Characterization of zinc oxide and zinc ferrite doped with Ti or Cu as sorbents for hot gas desulphurization. **Applied Surface Science**, v. 119, n. 1-2, p.1-10, 1997.
- [Pirkanniemi, 2002] PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M.. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, n. 10, p.1047-1060, 2002.
- [Prince, 2015] PRINCE, J. *et al.* Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p.352-360, 2015.
- [Radha, 2007] RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C.. Conservation of Order, Disorder, and “Crystallinity” during Anion-Exchange Reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 13, p.3411-3418, 2007.
- [Radisavljevic, 2011] RADISAVLJEVIC, B. *et al.* Single-layer MoS₂ transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 3, p.147-150, 30 2011.
- [Rao, 2009] RAO, A. N.; SIVASANKAR, B.; SADASIVAM, V.. Kinetic studies on the photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 in the presence of ZnO catalyst. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 306, n. 1-2, p.77-81, 2009.
- [Restori, 1987] RESTORI, R.; SCHWARZENBACH, D.; SCHNEIDER, J. R.. Charge density in rutile, TiO₂. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 43, n. 3, p.251-257, 1987.
- [Rezapour, 2011] REZAPOUR, M.; TALEBIAN, N.. Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media. **Materials Chemistry And Physics**, v. 129, n. 1-2, p.249-255, 2011.
- [Ribeiro, 2015] RIBEIRO, A. R. *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p.33-51, 2015.

- [Rifkin, 2016] RIFKIN, R. F. *et al.* Characterising pigments on 30 000-year-old portable art from Apollo 11 Cave, Karas Region, southern Namibia. **Journal Of Archaeological Science: Reports**, v. 5, p.336-347, 2016.
- [Sahel, 2014] SAHEL, K. *et al.* Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 95, p.205-210, 2014.
- [Sakai, 1995] SAKAI, H. *et al.* Local Detection of Photoelectrochemically Produced H₂O₂ with a. **The Journal Of Physical Chemistry**, v. 99, n. 31, p.11896-11900, 1995.
- [Sakthivel, 2003] SAKTHIVEL, S. *et al.* Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, v. 77, n. 1, p.65-82, 2003.
- [Sarkar, 2015] SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, C.. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology And Environmental Safety**, v. 121, p.263-270, 2015.
- [Sarmah, 2006] SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A.. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p.725-759, 2006.
- [Saron, 2005] SARON, C.; FELISBERTI, M. I.. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p.124-128, 2005.
- [Scanlon, 2013] SCANLON, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p.798-801, 2013.
- [Seftel, 2015] SEFTEL, E. M. *et al.* Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 252, p.120-127, 2015.
- [Seshadri, 1994] SESHADRI, S.; BISHOP, P. L.; AGHA, A. M.. Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. **Waste Management**, v. 14, n. 2, p.127-137, 1994.
- [Setvin, 2013] SETVIN, M. *et al.* Reaction of O₂ with Subsurface Oxygen Vacancies on TiO₂ Anatase (101). **Science**, v. 341, n. 6149, p.988-991, 2013.

- [Shao, 2015] SHAO, M. *et al.* Layered Double Hydroxide Materials in Photocatalysis. **Photofunctional Layered Materials**, p.105-136, 2015.
- [Sickafus, 1999] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W.. Structure of Spinel. **Journal Of The American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p.3279-3292, 2004.
- [Sigoli, 1997] SIGOLI, F. A.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M.. Morphological evolution of zinc oxide originating from zinc hydroxide carbonate. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 262-263, p.292-295, 1997.
- [Simakov, 2007] SIMAKOV, S. A.; TSUR, Y.. Surface Stabilization of Nano-sized Titanium Dioxide: Improving the Colloidal Stability and the Sintering Morphology. **Journal Of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 3, p.403-417, 2006.
- [Sirisattha, 2004] SIRISATTHA, S. *et al.* Toxicity of anionic detergents determined by *Saccharomyces cerevisiae* microarray analysis. **Water Research**, v. 38, n. 1, p.61-70, 2004.
- [Soares, 2003] SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 2003. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- [Song, 2007] SONG, S. *et al.* Mechanism of the Photocatalytic Degradation of C.I. Reactive Black 5 at pH 12.0 Using SrTiO₃/CeO₂ as the Catalyst. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 16, p.5846-5853, 2007.
- [Soucek, 2005] SOUCEK, D. J.; KENNEDY, A. J.. Effects of hardness, chloride, and acclimation on the acute toxicity of sulfate to freshwater invertebrates. **Environmental Toxicology And Chemistry**, v. 24, n. 5, p.1204-1210, 2005.
- [Streck, 2009] STRECK, G.. Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, v. 28, n. 6, p.635-652, 2009.
- [Sun, J., 2013] SUN, J. *et al.* Photocatalytic degradation pathway for azo dye in TiO₂/UV/O₃ system: Hydroxyl radical versus hole. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 367, p.31-37, 2013.

- [Sun, 2013] SUN, L. *et al.* Synthesis of ZnFe₂O₄/ZnO nanocomposites immobilized on graphene with enhanced photocatalytic activity under solar light irradiation. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 564, p.55-62, 2013.
- [Tao, 2010] TAO, J.; BATZILL, M.. Role of Surface Structure on the Charge Trapping in TiO₂ Photocatalysts. **The Journal Of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 21, p.3200-3206, 2010.
- [Tao, 2011] TAO, J. *et al.* Adsorption of Acetic Acid on Rutile TiO₂(110) vs (011)-2 × 1 Surfaces. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 8, p.3434-3442, 2011.
- [Ternes, 2001] TERNES, T.. Pharmaceuticals and Metabolites as Contaminants of the Aquatic Environment. **Acs Symposium Series**, p.39-54, 2001.
- [Thimsen, 2014] THIMSEN, E. *et al.* High electron mobility in thin films formed via supersonic impact deposition of nanocrystals synthesized in nonthermal plasmas. **Nature Communications**, v. 5, p.1-9, 2014.
- [Thurston, 1999] THURSTON, T. R.; WILCOXON, J. P.. Photooxidation of Organic Chemicals Catalyzed by Nanoscale MoS₂. **The Journal Of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 1, p.11-17, 1999.
- [Uberuaga, 2015] UBERUAGA, B. P. *et al.* Opposite correlations between cation disordering and amorphization resistance in spinels versus pyrochlores. **Nature Communications**, v. 6, p.1-8, 2015.
- [USP, 2017] <http://jornal.usp.br/universidade/morre-o-professor-emerito-sergio-henrique-ferreira/> visitado em agosto de 2017.
- [Vayssieres, 2003] VAYSSIERES, L.. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p.464-466, 2003.
- [Vorobets, 2005] VOROBETS, G. I.; VOROBETS, O. I.; STREBEDEV, V. N.. Laser manipulation of clusters, structural defects and nanoaggregates in barrier structures on silicon and binary semi-conductors. **Applied Surface Science**, v. 247, n. 1-4, p.590-601, 2005.
- [Wang, 2004] WANG, Z. *et al.* Large-Scale Fabrication of Tower-like, Flower-like, and Tube-like ZnO Arrays by a Simple Chemical Solution Route. **Langmuir**, v. 20, n. 8, p.3441-3448, 2004.
- [Wang, 2006] WANG, C. *et al.* Growth of ZnO nanoparticles from nanowhisker precursor with a simple solvothermal route. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 12, p.2298-2302, 2006.

- [Wang, 2009] WANG, Z. *et al.* Highly Photocatalytic ZnO/In₂O₃ Heteronanostructures Synthesized by a Coprecipitation Method. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p.4612-4617, 2009.
- [Wang, 2012] WANG, Q.; O'HARE, D.. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p.4124-4155, 2012.
- [Wang, 2014] WANG, H. *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p.5234-5244, 2014.
- [Watanabe, 1993] WATANABE, T.. Grain boundary design and control for high temperature materials. **Materials Science And Engineering: A**, v. 166, n. 1-2, p.11-28, 1993.
- [Wei, 2006] WEI, A. *et al.* Stable field emission from hydrothermally grown ZnO nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, p.1-3, 2006.
- [Wilson, 2002] WILSON, J. N.; IDRIS, H.. Structure Sensitivity and Photocatalytic Reactions of Semiconductors. Effect of the Last Layer Atomic Arrangement. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 124, n. 38, p.11284-11285, 2002.
- [Wilson, 2003] WILSON, J.; IDRIS, H.. Effect of surface reconstruction of TiO₂(001) single crystal on the photoreaction of acetic acid. **Journal Of Catalysis**, v. 214, n. 1, p.46-52, 2003.
- [Winkler, 2001] WINKLER, M; LAWRENCE, J.R.; NEU, T.R.. Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems. **Water Research**, v. 35, n. 13, p.3197-3205, 2001.
- [Wu, 2009] WU, J. *et al.* Toxicity and penetration of TiO₂ nanoparticles in hairless mice and porcine skin after subchronic dermal exposure. **Toxicology Letters**, v. 191, n. 1, p.1-8, 2009.
- [Wypych, 1992] WYPYCH, F.; SOLLMANN, K.; SCHÖLLHORN, R.. Metastable layered chalcogenides 1T-MoS₂, 2M-WS₂ and: Electrochemical study on their intercalation reactions. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 5, p.545-553, 1992.
- [Wypych, 1997] WYPYCH, F.; SEEFELD, N.; DENICOLÓ, I.. Preparação de nanocompósitos através do encapsulamento de polímeros condutores em 2H-MoS₂ e 1T-TiS₂. **Química Nova**, v. 20, n. 4, p.356-360, 1997.

- [Wypych, 2005] WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.. Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 283, n. 1, p.130-138, 2005.
- [Xia, 2013] XIA, C. *et al.* Tuning the *band gap* of hematite α -Fe₂O₃ by sulfur doping. **Physics Letters A**, v. 377, n. 31-33, p.1943-1947, 2013.
- [Xu, 2003] XU, C. X.; SUN, X. W.. Field emission from zinc oxide nanopins. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 18, p.3806-3808, 2003.
- [Xu, 2012] XU, L.; WANG, J.. Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 18, p.10145-10153, 2012.
- [Wang, Y. , 2012] WANG, Y. *et al.* Rutile-TiO₂ Nanocoating for a High-Rate Li₄Ti₅O₁₂ Anode of a Lithium-Ion Battery. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 134, n. 18, p.7874-7879, 2012.
- [Yamaguchi, 1986] YAMAGUCHI, T.; JIN, T.; TANABE, K.. Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide. **The Journal Of Physical Chemistry**, v. 90, n. 14, p.3148-3152, 1986.
- [Yang, 2013] YANG, W. *et al.* Fabrication of thermoplastic polyester elastomer/layered zinc hydroxide nitrate nanocomposites with enhanced thermal, mechanical and combustion properties. **Materials Chemistry And Physics**, v. 141, n. 1, p.582-588, 2013.
- [Ye, 2015] YE, J. *et al.* Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. **Materials Science In Semiconductor Processing**, v. 39, p.17-22, 2015.
- [Zanoni, 2001] Zanoni, M. V. B.; Carneiro, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Revista Ciência Hoje**. São Paulo. Ago. 2001.
- [Zayer, 1999] ZAYER, N. K. *et al.* In situ monitoring of sputtered zinc oxide films for piezoelectric transducers. **Thin Solid Films**, v. 352, n. 1-2, p.179-184, 1999.
- [Zeng, 2016] ZENG, F. *et al.* Study on the behavior of sulfur in hydrolysis process of titanyl sulfate solution. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 670, p.249-257, 2016.

- [Zhao, 2004] ZHAO, W. *et al.* Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under Visible Irradiation. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 126, n. 15, p.4782-4783, 2004.
- [Zhao, 2010] ZHAO, Y.; ZHANG, Y.. Catalytic performance of Co-Mo-Ce-K/ γ -Al₂O₃ catalyst for the shift reaction of CO in coke oven gas. **Frontiers Of Chemical Engineering In China**, v. 4, n. 4, p.457-460, 2010.
- [Zong, 2014] ZONG, X. *et al.* Photocatalytic hydrogen production in a noble-metal-free system catalyzed by in situ grown molybdenum sulfide catalyst. **Journal Of Catalysis**, v. 310, p.51-56, 2014.